Principles of Thermodynamics

熱力学の基礎

清水 明──［著］

Akira Shimizu



東京大学出版会

Principles of Thermodynamics

熱力学の基礎

清水 明——[著]

Akira Shimizu

東京大学出版会

Principles of Thermodynamics
Akira SHIMIZU
University of Tokyo Press, 2007
ISBN978-4-13-062609-5

まえがき

自然現象は，我々が見るスケールによってまったく違った振る舞いを示し，それぞれのスケールごとに普遍的な理論構造が隠れている．そして，異なるスケールの異なる理論が，深いところで結びついて，壮大な理論体系を成している．このように考える現代的な物理学では，ミクロなスケールの理論の主柱が量子論であり，マクロなスケールの理論の主柱が熱力学である．もちろん，化学や生物学にも熱力学は欠かせない．

このように現代の科学の主柱となっている熱力学だが，昔から，わかりにくい理論だと言われている．プロの物理学者でも，プロになって何年も経ってからようやく熱力学がわかるようになってきたという話をよく聞く（筆者もそうだった）．

そのようにわかりにくい理由は，熱力学の基本的な論理構成が，力学のみならず量子論や統計力学に比べても難しいからだと思われる．その高度な論理を，歴史的な発展を追いながら教えてゆく従来の教科書のスタイルでは，十分に説明できていないのではないか？　歴史は，熱力学を身につけた後で学べばよいのではないか？

そこで本書では，歴史的な発展を追うのではなく，完成した熱力学の姿を最初から示すことにした．それも，適用範囲を限定した妥協した形で示すのではなく，どんな熱力学系にも適用できるような普遍的な理論として提示した．

具体的には，相加変数を基本的な変数にとることによって，相転移があっても破綻しない堅固な論理構成とした（詳しくは 1.3 節）．さらに，単純系だけでなく複合系にも適用できる一般的な原理を提示した．また，相転移の理解に欠かせないのに従来のほとんどの教科書では解説されていなかった，特異性のある関数のルジャンドル変換を詳しく解説し，それを用いて，既習者の多くが苦手とする一次相転移もきちんと解説した．

このように書くと，何か難しい本のように思われるかもしれない．しかし本書は，東京大学の教養学部の（物理を専門とする学科には進まない学生が大多数の）1 年生向けの講義ノートを元にしており，まったくの初学者にも理解できるように懇切丁寧な説明に努めた．その副作用として厚い本になってしまったが，それは説明が丁寧であることと，適用範囲を狭めて簡単化するようなご

まかしをしなかった結果である．（薄い本では，内容かわかりやすさかどちらかが犠牲になる！）厚さに怖じ気づくことなく読み進めば，そのことを実感していただけると思う．

最後になったが，本書の執筆にあたり，大野克嗣，小嶋泉，森越文明，小芦雅斗，竹川敦，北野正雄，武末真二，向山信治，早川尚男，弓削達郎，加藤岳生，関本謙，田崎晴明，佐々真一，杉田歩，戸松玲治，堺和光，山本昌宏，畠山温，加藤雄介，原隆，田崎秀一，本堂毅，原田僚，立本貴大の各氏には様々なご教示を頂戴した．筆者の講義を受けた学生諸君の質問や指摘も有益だった．また，教科書の薄さを競う昨今において，東京大学出版会の岸純青氏は，このような厚い本の出版を推進してくださった．この場を借りて皆様に感謝したい．

なお，出版後にミスプリントなどが発見された場合は，http://as2.c.u-tokyo.ac.jp（「清水研」で検索しても見つかる）に公開してゆくので，利用していただきたい．

2007 年 2 月

清水 明

本書の読み方

- 本書はやや厚いですが，それは丁寧に説明しているためです．ですから，**斜め読みをしないできちんと読めば**，スムーズに理解できると思います．

- ♠ の付いた項目はやや難しいので，**初めて熱力学を学ぶ人は読む必要はありません．**興味がある場合は，いったん読了してから戻って読んでください．これには物理学科の 4 年生ぐらいまでに習う知識を前提にしている項目も含まれるので，**1〜2 年生の段階ではわからなくても気にしなくていい**です．

- ♠♠ の付いた項目は，さらに難しいか，詳細な議論です．特に興味があるか，研究に役立てたい読者向けの内容です．

- 脚注は，本文を読んでいて疑問がわかない限り，初学者は読む必要はありません．脚注とはそういうものです．

- 本書の練習問題をすべて解き終えた人は，市販の演習書を買う前に，本書の内容を手で隠して，その内容を自分で反復できるかどうかテストしてください．これは，決して**暗記せよという意味ではない**です．むしろそれとは正反対で，**自分で論理を組み立てられるようになれ**，ということです．具体的には，本書の記述のとおりでなくて良いから，それと内容的に同じ事を，自分自身の頭で論じられるかどうかをテストするわけです．これは，熱力学とか量子論のようなとっつきにくい学問を修得するための**最も効果的な勉強法**です．

- それでも時間が余って仕方がない人は，市販の演習書（たとえば参考文献[5]）の問題を解くのもいいでしょう．しかし，上記を怠っていきなり演習書に手を出すのは，最悪です．

- **用語や記号は本によって違う**のが常識ですから，1.4 節に目を通してから読むことを勧めます．

教員の方へ

- はじめて熱力学を学ぶ学生向けに，半年間で講義する場合は，1章から13章まで（または15章まで）を，♠や♠♠の付いた項目を飛ばして講義するとよいと思います．東京大学の例で言えば，これで教養学部理科I類の1年生向けのシラバスの内容をカバーしたうえに，様々な「表示」の関係などの，シラバスには含まれない有用で一般的な内容も教えることができます．

- 講義の際には，詳細な議論はテキストに書いてありますから，**要点だけを講義すればよい**と思います．上記の範囲のページ数を，講義の総コマ数で割り算したページ数だけ1コマで進むことになりますが，筆者の経験では，それでまったく無理なく講義を進めることができています．

- 講義と並行して演習の時間があると理想的ですが，（東京大学のように）それが設けられていない場合には，毎回レポート問題を（本書の練習問題の中からでも構いませんから）出して，各回の講義の内容を，学生に着実に理解させるようにお願いいたします．

- 当然のことではありますが，復習を欠かさないように学生に強く言ってあげてください．本書は，最小限の仮定（要請）から様々な結果を導き出してゆくスタイルですから，とりわけ復習が大事です．

目　次

「補足」の目次

本書に登場する主な熱力学量など

S：エントロピー　U：エネルギー　V：体積　N：物質量　$\vec{M}$：全磁化

$X_0, X_1, \cdots, X_t$：エントロピーの自然な変数またはエネルギーの自然な変数の一般的な表記で，前者の場合は $X_0 = U$，後者の場合は $X_0 = S$

s：エントロピー密度　u：エネルギー密度　v：体積密度　n：物質量密度　$\vec{m}$：磁化

$x_0, x_1, \cdots, x_t$：$X_0, X_1, \cdots, X_t$ の密度

B：逆温度　T：温度　P：圧力　μ：化学ポテンシャル　$\vec{H}$：外部磁場

$\Pi_0, \Pi_1, \cdots, \Pi_t$：エントロピー表示の示強変数の一般的な表記で，たとえば $\Pi_0 = B$

$P_0, P_1, \cdots, P_t$：エネルギー表示の示強変数の一般的な表記で，たとえば $P_0 = T$

Q：熱　W：仕事　η：効率

C_V, C_P：定積熱容量，定圧熱容量　c_V, c_P：定積比熱，定圧比熱　α：膨張係数

F：ヘルムホルツの自由エネルギー　G：ギッブズの自由エネルギー
H：エンタルピー

$C_1, C_2, \cdots, C_b$：複合系に課された内部束縛

ΔX：ある量 X の一部，または 2 つの状態における X の差

第1章 熱力学の紹介と下準備

熱力学 (thermodynamics) には，大きく分けて**平衡系の熱力学** (equilibrium thermodynamics) と**非平衡系の熱力学** (nonequilibrium thermodynamics) とがある．後者はまだ，限られた状況でしか成り立たないような理論しかできていないので，単に「熱力学」と言えば，普通は平衡系の熱力学のことを指す．本書でもこの用法を用いることにして，以後は「平衡系の」を省略する．本書で解説するのは，その熱力学の基礎である．

1.1 ミクロ・マクロと陥りやすい幻想

物理学では，考察の対象になるものを自然界から適宜抜き出して，**系** (system) と呼ぶ．電子・原子・分子のような，近似的に物質の基本構成要素と見なせるものを，**ミクロ（微視的な）系** (microscopic system) と呼ぶ（詳しくは下の補足を参照）．ミクロ系の振舞いは量子論でよく記述できるが，量子論の効果（**量子効果**）が無視できるような状況であれば，古典力学や古典電磁気学でも記述できる．一方，我々の身近にある気体とか液体とか固体は，電子や原子などの構成要素が，莫大な数（**マクロな** (macroscopic) 数，たとえば 10^{24} 個）集まって，**相互作用している**系である[1)]．そのような系を，**マクロ（巨視的な）系** (macroscopic system) と呼ぶ．

マクロ系では，その全体（あるいはマクロ系と見なせるような大きさの部分系）が変化するような**マクロな変化**も起こるし，数個の分子が跳ねた程度の**ミクロな変化**も起こる．マクロな変化を伴う現象を，**マクロな振舞い** (macroscopic behavior) と言う．**熱力学の対象は，マクロ系のマクロな振舞い**である．したがって，**ミクロ系や，マクロ系のミクロな変化は対象外**である．

---

1) ♠ 相互作用のない粒子たちの系である「理想気体」も熱力学に出てくるが，その物理的意味は p.113 脚注 7．

ところで，物理学者の信念といおうか，期待として，

(i) すべての自然現象は，ミクロな世界の基本法則に支配されているだろう

というものがある．簡単に言えば，量子論にすべて支配されている，ということである．この期待は，今のところ裏切られていない．このことから，次のような幻想に陥りがちである：

(ii) マクロ系といえどもミクロ系の集まりなのだから，初期条件を与えれば，ミクロ系の運動方程式をすべて解くことが（技術的には大変でも）原理的にはできる[2)]．それであらゆることが予言できるだろう．

ところが (ii) は，単純な系，理想化された系，基底状態から少数個の粒子が励起された状態（マクロな励起エネルギーは持たない状態）などではだいたい正しいものの，現実のマクロ系は**自由度が莫大**で[3)]，**非線形な相互作用**があり[4)]，**マクロなエネルギーを持つ**．このため，

- 運動方程式を，正確に解くのが原理的に不可能な系になっている[5)]．
- 運動方程式を，計算機や摂動論[6)]などで，近似的に（十分な精度で）解くことも原理的に不可能[7)]．

---

2) ♠ 古典力学と古典電磁気学なら，ニュートンの運動方程式とマクスウェル方程式を連立して解き，すべての粒子の軌道と，電磁場の分布と時間変化とを求めること．量子論では，シュレディンガー方程式を解いて，系の自由度に応じた莫大な数の引数を持つ波動関数を求めること．

3) 「自由度」とは，古典力学で言えば，系を記述するのに必要な，位置座標と速度の組の数のこと．詳しくは参考文献 [11]．

4) 「非線形な相互作用がある」とは，古典力学で言えば，運動方程式が位置座標や速度の 1 次式にならず 2 次式以上になることを言う．

5) ♠ 重心座標などの，少数の特殊な自由度の運動だけなら求まるが，すべての粒子の運動を求めるのは不可能，という意味．物理の様々な分野で，解ける系（可積分系）が話題になることがあるが，実際にはそのような系の存在確率はゼロであるので，現実の系の記述が目的である物理学の理論としては，最初にモデルをたてる段階で大胆な近似をして解けるようにしたことになる．

6) 「摂動論」とは，正確に解ける簡単な場合の解からのずれがわずかだと仮定して，そのずれ量を求めようという計算手法．

7) ♠ 正確に言うと，一定の精度を保ちつつ，時刻 0 から t まで積分するためには，計算機の有効数字の桁数や，摂動論の次数を，t の指数関数で上げることが必要になってしまう．

- (運動方程式を解くのに必要な) 初期条件のわずかな誤差も，著しく増幅され，結果をまったく変えてしまう．ところが，初期条件を正確に知るのは，事実上不可能.

ということが言え[8)]，**(ii) はマクロ系については幻想に過ぎない**ことがわかった．つまり，もしも我々が量子論だけしか知らないとしたら，少数自由度の系か，現実には存在しないような単純化された理論モデルの多自由度系についてしか予言能力をもたないのだ．言い換えれば，**たとえミクロ系についての基本法則を知ったところでそれで自然を理解できるほど甘くはない**ということである．

補足：スケールの重要性

ミクロ系とかマクロ系については，初学者は，この節の冒頭に書いた程度の理解で読み進んでよい．以下は，もっときちんと理解したい人のための説明である．ある物理現象において生じるエネルギー変化などの特徴的な大きさの程度を**スケール** (scale) と言う．たとえば原子内の電子状態が関わる現象は，長さで 10^{-10}m 程度，エネルギーで 10^{-19}J 程度のスケールを持つ．現代の物理学では，物理のあらゆる理論は適当なスケールの範囲内でのみ有効な理論，すなわち**有効理論** (effective theory) だと考えられている．したがって，**まず自分が扱いたい現象のスケールを決め，それに応じた適切な理論で記述する**ことになる．そのスケールにおいて，近似的に物質の基本構成要素と見なせるものがミクロ系である．したがって，**自分が扱うスケールを変えれば，同じ系がミクロな系になったりマクロな系になったりする**こともある．また，スケールを決めるということは，必然的に**有効桁数を有限桁で打ち切る**ことにもなっている．たとえば，10^{-10}m 程度のスケールの現象を見るつもりなのに 50 桁まで計算してしまったら，10^{-60}m 程度の現象まで見ることになってしまい，自分が決めたスケールの外に出てしまうからだ．**自然現象は見るスケールを変えるとまったく違うように見える**．それぞれのスケールで自然がどのように見えるか，そして異なるスケールがどのように関係しているかを明らかにするのが現代の物理学であると言っても過言ではない．

---

8) ♠ これらは，いわゆる「エルゴード性」「混合性」「カオス」などと深く関係していて，統計力学が現実の系で成立していることの理由だと考えられている．

1.2 熱力学の意義

熱力学が作られた動機や歴史的経緯は膨大な物語になるし，真の歴史はよくわからない部分もある．そこで，そういうことに興味がある人は，巻末の参考文献 [0] などを参照して欲しい．それらを読むと，「なんだ，熱力学というのは，人間が無知だった時代の経験則か」と思ってしまう人もいるだろう．確かに，熱力学の成立の経緯はそれに近いかもしれないが，現代的な物理学の視点から熱力学の体系を見直してみると，まことに驚くべき理論体系であることに気付く[9]（その一端は 16 章で触れる）．そこで，熱力学の意義の主要な点を述べておく．

まず第一に，本質だけを抽出することに見事に成功した理論体系だということである．前節の (ii) が幻想であるからには，マクロ系を扱うためには，何か別のアプローチを考える必要がある．一番望ましいのは，**その複雑な運動の中から本質だけを抽出した，マクロ系専用の理論体系**を構築することである．その理論は，10^{24} 程度の莫大な自由度をもつマクロ系を，ごく少数の変数だけで記述してしまうものであって欲しい．もちろん，変数が少ないのだから，その系の**すべてを記述するのは不可能だが，本質的な部分だけは記述できてしまう**ような理論，ということである．果たして，そんな都合のよい理論ができるのだろうか？　幸い，2.2 節，3.2 節で説明する「平衡状態」と呼ばれる状態たちと，その間の**遷移** (transition)（ピストンを押すなどの操作をしたときにどんな平衡状態からどんな平衡状態へと移り変わるか）に関しては，そのような理論が構築できた．それが熱力学である．つまり，マクロ系の理論を構築する**模範的成功例が熱力学**なのである．

第二に，マクロ系がどこまで自由に操作できるかという**操作限界**（ほぼ**不可逆性** (irreversibility) と等価）を簡単な数式で見事に記述した理論体系だということである．この限界は，決して，**人間という生物種の能力の限界に由来するものではなく，自然界の基本法則そのものに由来するもの**である．後に説明する「熱力学第二法則」が，この限界を記述する核心である．

第三に，たとえ前節の (i) もまた幻想だったとしても，熱力学はびくともし

9) このことを強調した物理学者は，アインシュタインや朝永振一郎など枚挙にいとまがない．最近では，大野克嗣らが啓蒙している．

表 1.1　物理の基礎的な理論の大ざっぱな分類．(未) と記したものは，まだ限られた場合についてしか定式化ができていない．

ミクロ系の理論	ミクロとマクロを繋ぐ理論	マクロ系の平衡状態とその間の遷移の理論	マクロ系の非平衡状態の理論
力学，真空中の電磁気学 量子力学，場の量子論 ⋮	平衡系の統計力学 非平衡系の統計力学 (未)	平衡系の熱力学	流体力学 物質中の電磁気学 非平衡系の熱力学 (未)

ない（よく自然を記述する）．実際，量子論が登場してミクロな物理学は大変革を受けたが，そのときでも熱力学はまったく変更を受けなかった．それほどまでに堅固な理論がマクロなスケールでは存在しているということは，それ自体驚きであり，深い意味と意義を持っている．

物理学の基礎的な理論を，上記の観点からごく大ざっぱに整理したものを表 1.1 に掲げる．第 2 列にある（平衡系の）**統計力学** (statistical mechanics) は，ミクロ系の理論から出発して，マクロ系で重要になる要素だけを抽出してゆく，という作業をなんらかの形で定式化することにより，ミクロとマクロを繋ごうという理論である．具体的には，次のような内容である：

(a) マクロ系の理論である熱力学に現れる，「基本関係式」（後で説明する）の形や，そのパラメーターの値を，ミクロ系の理論から，運動方程式を解くことなしに計算する手法を与える．

　ただし，いくら運動方程式を解く必要はないとは言っても，任意の系に対してこの計算を遂行するのは大変難しい．

(b) マクロ系の理論（熱力学や流体力学）とミクロ系の理論が，どのようにつながっているのか，どうして・どうやって整合しているのかを，明らかにしようとする．

　ただし，まだこれには十分には成功していない[10]．それでも，非常に教訓的なことが示唆されている：**運動方程式をすべて解くのが原理的に不可能だという，著しい困難（に見えたこと）が，実は逆に，マクロ系をほんの少数の変数だけで記述することを可能にしているらしい．**

10)「成功した」と自称する論文はくりかえし現れるが，いつも，広く認められるものにはならずに終わる．

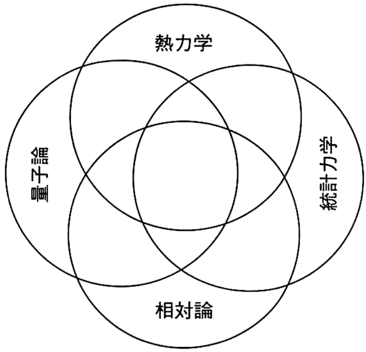


図 1.1　熱力学・統計力学・量子論・相対論は，お互いに依存しあい関係しあって，現代の物理学の根幹を成している．

(c) 非平衡系の熱力学など，まだ完成していないマクロ系の理論を，ミクロ系の法則の知識を助けにして，なんとか導き出そうとする．
　ただし，まだこれにも成功していない．

これらの但し書きの部分を読むと，なにやら頼りなく思うかもしれない．しかし，ひとたび (a) の手法を正しいと認めてしまえば，統計力学はきわめて強力で有用である．そもそも，統計力学なくしては，量子論も（1.1 節で述べたように）マクロ系に対しては予言能力を持たないという貧弱な理論になってしまうのである．その強力な統計力学もまた，熱力学がないと，予言能力の乏しい貧弱な理論になってしまう．たとえば，平衡状態間の遷移については（今のところ）熱力学に頼るしかないので，熱力学がなければ，10.4 節で導くような熱機関の最大効率すら予言できない．

このように，熱力学は，物理学の根幹を成す理論の 1 つなのである．その一方で，熱力学も，統計力学や量子論がないと，まだ実験が行われたことのない物質の性質を予言することは不可能だし，実験されている物質について熱力学の議論を展開する際にも方針が立てづらい．つまり，図 1.1 に示すように，**熱力学・統計力学・量子論（と時空の構造に関する相対論）は，お互いに依存しあい関係しあっている理論体系であり，いずれを欠いても現代の物理は立ちゆかない**のである．これについては，最後の 16 章でもう一度触れるであろう．

1.3　熱力学の様々な流儀

数学では，いくつかの公理 $A_1, A_2, \cdots, A_n$ をおいて[11)]，それを組み合わせて様々な定理 $T_1, T_2, T_3, \cdots$ を導いてゆく．その公理と定理の総体 $A_1, A_2, \cdots, A_n, T_1, T_2, T_3, \cdots$ をその数学の「内容」であるとすると，同じ内容の数学を得るのに，公理の選び方をある程度は変えることができる．すなわち，公理の中の１つ A_1 の代わりに，定理の中の１つ T_1 を公理として採用しても，まったく同じ内容の数学ができることがある．つまり，$T_1, A_2, \cdots, A_n$ から $A_1, T_2, T_3, \cdots$ が導けて，総体としては，やはり $A_1, A_2, \cdots, A_n, T_1, T_2, T_3, \cdots$ が得られる，ということがある．

これと同じように，物理学の理論でも，数学の公理に相当する出発点の「要請」（「仮定」とか「基本法則」とも呼ばれる）の選び方をある程度変えても，同じ内容の理論が得られることが多い．すなわち，その範囲内でどの選び方をしても，得られる物理的な結果は同じものになる．この事情は熱力学にもあてはまり，**同じ内容の熱力学を得るのに，出発点の「要請」には様々な選び方がある**[12)]．そこで，様々な流儀をごく大ざっぱに分類してみよう．

まず，熱力学をどんな理論として論ずるかで大別すると，

I. 必要とあらば，エネルギー保存則などのミクロ系の物理学の知識を用いる流儀

II. 熱力学だけで閉じた理論体系として論じる（ミクロ系の物理学などの知識を要求しない）流儀

の２つがある．II は，数理的な魅力にはあふれているのだが，当然ながら，必要な要請の数は増えてしまう．また，前節で述べたように，量子論・統計力学・熱力学・相対論が（便宜上４つに分かれてはいるものの）相互に依存し合って一体化して現代物理学の礎（いしずえ）を築いているのが現実であるので，無理に切り離して考えるのは，筆者はどうも好きになれない．そこで，本書では I

---

11)　♠♠ 正確に言うと，公理と「無定義語」を出発点におく．以下で説明するような任意性は，公理の選び方だけではなく，無定義語の選び方にも存在する．

12)　ただし，以下で説明するように，必ずしも適用範囲は一致せず，ある流儀では適用範囲内なのに，他の流儀では適用範囲外に出てしまうこともある．

の流儀でいくことにする．

また，熱力学に登場する変数には，2.6 節で説明するように，大きく分けて「示量変数」（エネルギーや物質量など）と「示強変数」（圧力や温度など）があるが，どちらを基本的な変数に選ぶかで，

A. 示量変数だけを基本的な変数に選んで熱力学を展開していく流儀

B. 基本的な変数の一部を示強変数（特に温度）におきかえて熱力学を展開していく流儀

の 2 つの流儀がある．歴史的には温度などに着目して熱力学が作られてきた経緯があるので，B の流儀を採用する教科書が多い．しかし，この流儀では熱力学で最も重要な量である「エントロピー」に至るのに数学的に難しい内容の積分を行う必要があるし，何よりも，12 章や 15 章で述べるように**「一次相転移」がある場合には不完全になる**．これに対して，ギッブズ (J. W. Gibbs) が創始した A の流儀は，これらの難点がすべて解消されるうえに，量子論や統計力学とのつながりもスムーズである．そこで，本書では A の流儀でいくことにする．

すなわち，**本書は I.A の流儀の本**である．この流儀の熱力学は，上述のように多くのメリットがあるのだが，残念ながら教科書はきわめて少なく，筆者が知る限りは，巻末の参考文献 [1] だけである．個々の教科書には長所も短所もあるのが常であり，上記の教科書も，I.A の流儀のメリットを生かし切れていないなど，不満な点を挙げればきりがない．多数の教科書が出版されているような流儀の熱力学を学ぶ際には，ある教科書の不満点は他の教科書で解消すればいいのだが，たった 1 冊しかないのでは，それもままならない．そこで，I.A の流儀がもつ長所をフルに生かした**もっとも広い適用範囲を持つ一般的な形式を記述した教科書**を目指して書いたのが本書である．

そういうわけで，本書では，たとえば「温度」が 5 章ではじめて定義されることになる．熱力学は知らなくても温度は皆が日常的に使っているので，これは奇異に感じられるかもしれない．しかし，よく考えてみて欲しい．**温度とは何だろうか？**　ほとんどの人は，温度を理解しているわけではなく，見知っているだけだと思う[13]．だから，**先入観さえ捨てれば**，本書の流儀の方がわ

13)　温度 = 定数 × 平均運動エネルギー，と習った人もいると思うが，「スピン系」や量子効果が顕著に表れる系などでは，それは正しくない．

かりやすいと感じる学生さんは少なくないと思う．

1.4 用語・記号・記法に関する注意

これは熱力学に限ったことではないのだが，物理学では，用語は完全に統一されているわけではない．統一する必要もないし，統一してしまうとかえって不便な点も少なくないからである．**言葉の定義は，そのとき読んでいる文献に合わせて臨機応変に使い分けるものであり，普遍的な定義などない**のである．だから，**何を読むにしても，個々の用語をどういう意味で使っているかをチェックしながら読むのが常識**である．

特に，後述する**「準静的過程」や「可逆過程」などの定義は本によって異なる**ので，要注意である．本を参照するときには，このあたりの定義を確認してから読む必要がある．いずれの定義を使おうが，各人が自分なりに首尾一貫した論理を構築できれば，本質的な問題が発生することはまったくない．それぞれが正しく考えれば，検証（実験）可能な結論については，常に同じ結果に到達できるからだ．

また，本書では，「増加関数」「減少関数」という言葉を広義に用いる．すなわち，**増加関数**と言えば，$a < b$ であれば $f(a) \le f(b)$ であるような関数を表す．後者の不等式に等号も入っているので，$f(x) =$ 定数も，増加関数である．同様に，**減少関数**と言えば，$a < b$ であれば $f(a) \ge f(b)$ であるような関数を表す．そして，増加関数と減少関数を総称して**単調関数**と呼ぶことにする．したがって，$f(x)$ が定数の場合，それは増加関数であり，かつ減少関数であり，単調関数である，ということになる．これに対して，強い意味で増加する関数，すなわち，$a < b$ であれば $f(a) < f(b)$ であるような関数は，**強増加関数**と呼ぶことにする．同様に，強い意味で減少する関数，すなわち，$a < b$ であれば $f(a) > f(b)$ であるような関数は，**強減少関数**と呼び，両者を併せて**強単調関数**と呼ぶことにする．

また，$a < b$ のとき，x の $a < x < b$ の範囲を**開区間** (a, b) と呼び，$a \le x \le b$ の範囲を**閉区間** $[a, b]$ と呼ぶ．1 つの区間の中の端以外の点を，その区間の**内点**と呼ぶ[14]．たとえば，区間が $[1, 3]$ であれば，2 は内点だが 1 は内点

14) ♠ 一般の領域に対しては，ある点とその近傍がすべてその領域に属すれば，内点と言う．

ではない．

また，これは物理学と言うよりは国語の問題であるが，念のために注意しておく：「○○のときは△△である」「もし○○ならば△△である」という類の表現がよく出てくるが，これは△△の十分条件を言っているので，必ずしも「○○のときに，そしてその場合に限り，△△である」のような必要十分条件を意味しない．英語で言えば，前者は△△ if ○○であり，後者は△△ if and only if ○○である．前者は**必要条件については何も言っていない**ことに注意して欲しい．

また，本書では，物理学の習慣に従い，以下のような記号を頻繁に使う．ざっと見ておいて欲しい．注意して欲しいのは，高校までと違って，**記号の意味は本によっても文脈によっても異なりうる**ことである．つまり，記号は臨機応変に使い分けるべきものであり（そうしないとひどく煩雑になって困る！），文脈に応じて正しい意味をくみ取るべきものなのである．

- $\equiv$：○○と定義する．
- $\neq$：等しくない．
- $\simeq$：ほぼ等しい（高校で使う $\fallingdotseq$ と同じ）．
- $\geq$：$>$ または $=$（$\leq$ も同様）．
- $\gg$：ずっと大きい．
  たとえば，$10^{10} \gg 1$ だが，$0.5 \times 10^{10} \gg 1$ であるし，$2 \times 10^{10} \gg 1$ でもあるので，$\gg$ を使うときは **1 桁程度の数係数は省いてしまってよい**．「ずっと小さい」という意味の $\ll$ も同様．
- $\pm$ や $\mp$ は，$+$ のときの式と $-$ のときの式をまとめて書くのに用いるが，**本書では特に断らない限り，いつも複号同順を仮定する．**
- 和の範囲：**和の範囲が自明であればそれはわざわざ書かない**．たとえば $\displaystyle\sum_{a=1}^{3}$ は，$a = 1, 2, 3$ ということが明らかならば単に $\displaystyle\sum_{a}$ と書く．
- 二重の和：$\displaystyle\sum_{a}\sum_{b}$ は，$\displaystyle\sum_{a,b}$ とか $\sum_{a,b}$ とも書く．

- $\binom{n}{k}$：二項係数 ${}_nC_k$ のこと．
- $\exp(x)$：指数関数 e^x のこと．
- $\ln x$：自然対数 $\log_e x$ のこと．
- $\min\{a, b\}$, $\max\{a, b\}$：2 つの実数 a, b のうちの，小さい方と大きい方．
- $\min_x f(x)$, $\max_x f(x)$：x をその変域内で様々な値に変えてみたときの，関数 $f(x)$ の最小値と最大値.
- $\inf_x f(x)$, $\sup_x f(x)$：x をその変域内で様々な値に変えてみたときの，関数 $f(x)$ の**下限**値と**上限**値.

  下限値・上限値は「その値にいくらでも近い値をとりうるがそこは超えられない」という限界である．だから，最小値・最大値とは異なり，**実際にその値をとれるとは限らない**．もちろん，$f(x)$ が実際に下限値や上限値をとれるならば，下限値 = 最小値で上限値 = 最大値である．

  例： $f(x) = x^2$ のとき，変域が $0 \leq x \leq 2$ であれば $\min_x f(x) = \inf_x f(x) = 0$, $\max_x f(x) = \sup_x f(x) = 4$ であるが，もしも変域が $0 < x < 2$ であれば，$\min_x f(x)$, $\max_x f(x)$ は存在しない．それでも $\inf_x f(x)$, $\sup_x f(x)$ は存在し，上と同じ値になる．
- $+0, -0$：$\epsilon > 0$ に保って $\epsilon \to 0$ の極限をとることを，$\lim_{\epsilon \to +0}$ と書く．その場合の関数 $f(x+\epsilon)$ の極限値を $f(x+0)$ と記す．同様に，$\lim_{\epsilon \to +0} f(x - \epsilon) = f(x - 0)$ などと記す．
- $\sim$（桁の議論をするとき）：「10 倍以内程度の違い」という意味．たとえば，$10^{10} \sim 0.5 \times 10^{10} \sim 2 \times 10^{10}$ である．
- $\sim$（関数の漸近形の振舞いに使うとき）：本書では統計力学などの習慣に従って，「ゼロでない比例係数を除いて漸近する」という意味に用いる．つまり，$x \to x_0$ なる極限での振舞いに注目しているとき，$f(x)/g(x) \to$ ゼロでない定数，であれば $f(x) \sim g(x)$ と記す．

  例： $f(x) = 5x^2 - 4x + 5$ は，$x \to \infty$ では $f(x)/x^2 \to 5$ なので，$f(x) \sim x^2$．$x \to 0$ では $f(x)/1 \to 5$ なので $f(x) \sim 1$.

- O：本書では上述の漸近の $\sim$ と同じ意味に使う．つまり，$f(x) \sim g(x)$ のとき，$f(x) = O(g(x))$ と書くことにする．**これは数学の本とは異なる使い方**なので，注意して欲しい[15)]．
  例：すぐ上で例に出した $f(x) = 5x^2 - 4x + 5$ は，$x \to \infty$ で $f(x) = O(x^2)$，$x \to 0$ で $f(x) = O(1)$.
  例：$\dfrac{2x^2}{1+x}$ は，$x \to \infty$ で $f(x) = O(x), x \to 0$ では $f(x) = O(x^2)$.

- o：$x \to x_0$ なる極限での振舞いに注目しているとき，$f(x)/g(x) \to 0$ であれば $f(x) = o(g(x))$ と記す．
  たとえば，$x \to 0$ で $f(x) = o(x^2)$ というのは，「$x \to 0$ では $f(x)$ は x^2 の定数倍よりもずっと小さくなる」ということだが，この場合は $x^2 \to 0$ なので $f(x) \to 0$ とわかる．したがって，「$f(x)$ は x^2 の定数倍よりも速くゼロに近づく」ということになる．同様に，$x \to \infty$ で $f(x) = o(x^2)$ というのは，「$x \to \infty$ では $f(x)$ は x^2 の定数倍よりもずっと小さくなる」ということだが，この場合は $x^2 \to \infty$ なので「$f(x)$ は x^2 の定数倍よりも遅く発散するか，有界にとどまる」という意味になる．
  例：$f(x) = \sqrt{x}$ は，$x \to \infty$ で，$f(x) = o(x)$ でもあるし $f(x) = o(x^2)$ でもある．

- 「for」「all」「such that」「i.e.」：それぞれ，「…について」「すべての，任意の」「というような」「すなわち」なので，たとえば「for all x」は「任意の x について」という意味．

- ギリシャ文字：よく使われるものをここに記しておく．
  小文字：$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$　(または ε), $\zeta, \eta, \theta, \kappa, \lambda, \mu, \nu, \xi, \pi, \rho, \sigma, \tau, \phi$　(または φ), χ, ψ, ω.
  大文字：$\Gamma, \Delta, \Theta, \Lambda, \Xi, \Pi, \Sigma, \Phi, \Psi, \Omega$.

---

15) 数学では，$f(x)/g(x) \to$ 有界という意味に使うことが多い．ここで，**有界**とは無限大に発散しないということなので，ゼロでもいいし振動していてもよい．その点が本書の O とは異なる．実は，筆者も含む多くの物理学者は，普段は O をどちらの意味にも使い，前後の文脈に応じて使い分けている．

1.5　微分と偏微分

熱力学では片側微係数や偏微分を多用するので，それらの要点を記しておく．詳細は参考文献 [9],[10] をみて欲しい．また，熱力学に便利な偏微分の公式を付録 A にまとめておくので，活用して欲しい．

1.5.1　片側微係数と微係数

実関数 $f(x)$ の**片側微係数**とは，**左微係数** $D_x^- f(x)$ または**右微係数** $D_x^+ f(x)$ のことで，それらは図 1.2 に示すように，点 x における左右の勾配のことである：

$$D_x^- f(x) \equiv \lim_{\epsilon \to +0} \frac{f(x) - f(x-\epsilon)}{\epsilon}, \quad D_x^+ f(x) \equiv \lim_{\epsilon \to +0} \frac{f(x+\epsilon) - f(x)}{\epsilon}. \tag{1.1}$$

点 x において左右の片側微係数が存在して一致するとき，その点において $f(x)$ は**微分可能**と言い，$D_x^- f(x) = D_x^+ f(x)$ の値を $f'(x)$ とか $f_x(x)$ とか $\dfrac{df(x)}{dx}$ と書いて，単に**微係数**または微分係数と呼ぶ．図 1.2 では，$x = a$ においては微分不可能だが，それ以外の点では微分可能である．**微分可能な関数は連続であるが，逆は必ずしも言えない．** 図 1.2 でも，$x = a$ において連続だが微分不可能である．また，このグラフのように，$f(x)$ が連続で微係数の極限値 $f'(a \pm 0) \equiv \lim_{\epsilon \to +0} f'(a \pm \epsilon)$ が存在すれば，$D_x^{\pm} f(a) = f'(a \pm 0)$ というわかりやすい関係式が成り立つ．

ところで，下の問題で示すように，$f(x)$ が $x = a$ で微分可能であることは，

$$x \to a \text{ で } f(x) = f(a) + f'(a)(x-a) + o(x-a) \tag{1.2}$$

と（つまり，ある実数 $f'(a)$ が存在してこの式が満たされることと）同値である．したがって，$f(x)$ が $x = a$ で微分可能というのは，a の近くで

$$f(x) \simeq f(a) + f'(a)(x-a) \tag{1.3}$$

のように，$\boldsymbol{f(x)}$ **が 1 次式で近似できる**という意味なのである（詳しくは参考文献 [10]）．グラフで言うと，$x = a$ の近くでは $y = f(x)$ のグラフが接線 $y = f(a) + f'(a)(x-a)$ で近似できる，という意味である．たとえば，上式で $a = 0$ と選べば，

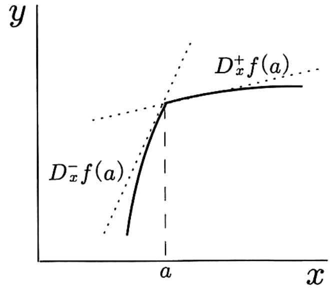


図 1.2　$x = a$ における $y = f(x)$ の左右の微係数 $D_x^{\pm} f(a)$ は，図の点線の傾きである．

$$e^x \simeq 1 + x, \quad \ln(1+x) \simeq x, \quad \frac{1}{1+x} \simeq 1 - x \quad (|x| \ll 1) \quad (1.4)$$

という，$|x| \ll 1$ で有効な，よく使われる近似式を得る．これに対して，図 1.2 の関数は，$x = a$ の近くでは1本の直線では近似できないから，$x = a$ で微分不可能なのである．

なお，$f(x)$ の微係数 $f'(x)$ が連続のとき，$f(x)$ は**連続的微分可能** (continuously differentiable) であると言う（詳しくは 1.5.3 項）．

問題 1.1　$f(x)$ が点 a で微分可能であることと式 (1.2) が同値であることを示せ．

1.5.2　偏微分

変数 x と y の 2 変数関数 $f(x, y)$ について，y を固定しておいて（つまり y を定数だと思って）x について微分することを，x に関する**偏微分**と言い，その微係数を

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x, y) \text{ または } \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \text{ または } f_x(x, y)$$

と書いて**偏微分係数**あるいは**偏導関数**と呼ぶ．あるいは，偏微分係数のことを言っているのが明らかな場合は，**単に微係数と言うこともある**．同様に，x を定数だと思って y について微分することを，y に関する偏微分と言い，その偏微分係数を $\dfrac{\partial}{\partial y} f(x, y)$ または $\dfrac{\partial f(x, y)}{\partial y}$ または $f_y(x, y)$ と書く．

例 1.1 $f(x,y)=x^2y^3$ ならば，$f_x(x,y)=2xy^3$, $f_y(x,y)=3x^2y^2$ である．■

3 つ以上の引数（ひきすう）（変数）を持つ関数 $f(x_1,x_2,\cdots)$ についても同様に，x_1 以外の変数を固定しておいて x_1 について微分することを，x_1 に関する偏微分と言い，その偏微分係数を

$$\frac{\partial}{\partial x_1}f(x_1,x_2,\cdots)\ \text{または}\ \frac{\partial f(x_1,x_2,\cdots)}{\partial x_1}\ \text{または}\ f_{x_1}(x_1,x_2,\cdots)$$

と書く．また，x_1 以外の変数を固定したときの x_1 についての片側微係数を**片側偏微分係数**と言い，**左偏微分係数**を $D^-_{x_1}f(x_1,x_2,\cdots)$，**右偏微分係数**を $D^+_{x_1}f(x_1,x_2,\cdots)$ と書く．もしも f が連続で偏微分係数の極限値 $\frac{\partial}{\partial x_1}f(x_1\pm 0,x_2,\cdots)\equiv\lim_{\epsilon\to+0}\frac{\partial}{\partial x_1}f(x_1\pm\epsilon,x_2,\cdots)$ が存在すれば，

$$D^{\pm}_{x_1}f(x_1,x_2,\cdots)=\frac{\partial}{\partial x_1}f(x_1\pm 0,x_2,\cdots) \tag{1.5}$$

というわかりやすい関係式が成り立つ．左右の偏微分係数が存在して一致するとき**偏微分可能**と言い，$\frac{\partial}{\partial x_1}f(x_1,x_2,\cdots)=\frac{\partial}{\partial x_1}f(x_1\pm 0,x_2,\cdots)$ となる．$x_2,x_3,\cdots$ についての偏微分も同様である．

$f(x,y)$ の偏導関数 $f_x(x,y),f_y(x,y)$ を，もう一度 x や y で偏微分すれば，4 種類の 2 階偏導関数が得られる[16)]：

$$\frac{\partial}{\partial x}f_x(x,y)=\frac{\partial^2}{\partial x^2}f(x,y)=f_{xx}(x,y), \tag{1.6}$$

$$\frac{\partial}{\partial y}f_y(x,y)=\frac{\partial^2}{\partial y^2}f(x,y)=f_{yy}(x,y), \tag{1.7}$$

$$\frac{\partial}{\partial y}f_x(x,y)=\frac{\partial^2}{\partial y\partial x}f(x,y)=f_{xy}(x,y), \tag{1.8}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}f_y(x,y)=\frac{\partial^2}{\partial x\partial y}f(x,y)=f_{yx}(x,y). \tag{1.9}$$

これらをさらに偏微分すれば，$f_{xxx}(x,y)$, $f_{xxy}(x,y)$, $f_{xyy}(x,y)$ などの 3 階偏導関数が得られる．さらに偏微分を続ければ，もっと高階の偏導関数が得られる．

---

16) 参考文献 [9] のように，$\frac{\partial^2}{\partial y\partial x}f(x,y)$ を $\frac{\partial^2}{\partial x\partial y}f(x,y)$ と書く流儀もある．

問題 1.2 例 1.1 の関数の 2 階偏導関数をすべて求めよ．

1.5.3 偏導関数の連続性

$f(x,y)$ がある点 (x,y) で x について偏微分可能ならば，$f(x,y)$ はその点で x の関数として連続だが，偏導関数 $f_x(x,y)$ は必ずしも連続ではない（下の問題参照）．3 つ以上の引数を持つ関数 $f(x_1,x_2,\cdots)$ についても同様である．そこで，どの偏導関数も連続であるような関数には特別な呼び名を付ける：

数学的定義：ある領域で，$f(x_1,x_2,\cdots)$ の n 階までのすべての偏導関数が存在して，それらがすべて連続のとき，$f(x_1,x_2,\cdots)$ はその領域で $\boldsymbol{C^n}$ **級**である，あるいは $\boldsymbol{n}$ **階連続的微分可能**であると言う．特に，C^1 級であることを，単に**連続的微分可能** (continuously differentiable) であると言う．

たとえば，例 1.1 (p.15) の関数は C^∞ 級であるが，下の問題の関数はそうではない．また，明らかに，関数が C^{n+1} 級であれば，C^n 級でもある．3 章で説明するように，熱力学では，「基本関係式」と呼ばれる連続的微分可能 (C^1 級) な関数が系のすべての性質を決める．

ある関数が連続的微分可能だということの意味は，式 (1.2) を多変数に拡張した次の重要な定理が物語っている（詳しくは参考文献 [10]）：

数学の定理 1.1 ある点 $\vec{a} \equiv (a_1a_2,\cdots,a_t)$ の近傍において，関数 $f(\vec{x}) \equiv f(x_1,x_2,\cdots,x_t)$ が連続的微分可能であるとき，微係数から作ったベクトル $\vec{\nabla}f(\vec{a}) \equiv (f_{x_1}(\vec{a}),\cdots,f_{x_t}(\vec{a}))$ を用いて次式が成り立つ：

$$\vec{x} \to \vec{a} \text{ で } f(\vec{x}) = f(\vec{a}) + \vec{\nabla}f(\vec{a})\cdot(\vec{x}-\vec{a}) + o\left(|\vec{x}-\vec{a}|\right). \qquad (1.10)$$

つまり，連続的微分可能というのは，$\boldsymbol{\vec{a}}$ **の近くでは 1 次式でよく近似できる**という意味なのである[17]．

さらに，もしも C^n 級であれば，次のようなわかりやすい性質を持つ：

17) グラフで言うと，$\vec{x} = \vec{a}$ の近くでは $y = f(\vec{x})$ のグラフが「接平面」でよく近似できる，という意味である．

数学の定理 1.2 ある領域で関数 $f(x_1, x_2, \cdots)$ が C^n 級であれば，その領域では n 階までの偏導関数は微分の順序に依らない（したがって，偏微分の順序を気にしなくてもよい！）．

たとえば，ある領域で $f(x, y)$ の 2 階偏導関数 $f_{xy}(x, y)$, $f_{yx}(x, y)$ が，もしも両方とも存在して両方とも連続であれば，$f_{xy}(x, y) = f_{yx}(x, y)$ である．12 章と 15 章で説明するように，**熱力学に現れる関数は，その引数達で張られる「空間」の中で，「相転移」の「相境界」に相当する領域以外では，何回でも偏微分可能で連続である**．だから，**「相境界」以外では偏微分の順序を気にしなくてよい**．

問題 1.3 ♠ 次の関数が原点近傍で C^2 級でない（だからもちろん C^∞ 級でもない）ことを示せ．

$$f(x, y) = \begin{cases} xy\dfrac{x^2 - y^2}{x^2 + y^2} & (x, y) \neq (0, 0), \\ 0 & (x, y) = (0, 0). \end{cases} \tag{1.11}$$

1.5.4 テイラー展開と m 次微分

ある点で $f(x)$ が微分可能であれば，その点の近傍において $f(x)$ が式 (1.3) のように 1 次式で近似できた．もしも $f(x)$ が何回か微分可能であれば，高次の多項式でもっと精度良く近似できる．すなわち，$x = a$ において $f(x)$ が n 階微分可能であれば[18]，$x \to a$ で

$$\begin{aligned} f(x) = f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{1}{2!}f''(a)(x-a)^2 + \cdots \\ + \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)(x-a)^n + o\left(|x-a|^n\right). \end{aligned} \tag{1.12}$$

これを $f(x)$ の**テイラー展開**と呼び，式 (1.2) の拡張になっている．あるいは，x, a をそれぞれ $x + dx, x$ に置き換えれば，$dx \to 0$ で[19)]

$$\begin{aligned} & f(x+dx) \\ & = f(x) + f'(x)dx + \frac{1}{2!}f''(x)(dx)^2 + \cdots + \frac{1}{n!}f^{(n)}(x)(dx)^n + o\left(|dx|^n\right) \end{aligned}$$

18) この仮定により，$x = a$ の近傍では少なくとも C^{n-1} 級であることが保証される．

19) ♠ 本書では，dx というのは単に微小な変化を表し，微分形式とは無関係である．

$$= \sum_{m=0}^{n} \frac{1}{m!} \frac{d^m f(x)}{dx^m}(dx)^m + o\left(|dx|^n\right). \tag{1.13}$$

dx を必要なだけ小さくすれば，dx の高次の冪(べき)はいくらでも小さくなるから，**必要な精度に応じてこの級数の適当な次数の項まで残せば十分よい近似になる．** たとえば，dx の 2 次までの精度が欲しいなら，

$$f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx + \frac{1}{2!}f''(x)(dx)^2 \tag{1.14}$$

のように dx の 2 次式で近似すればよい．

同様に，多変数関数の近似式 (1.10) も拡張できる．たとえば 2 変数関数の場合，ある点 (x, y) の近傍で $f(x, y)$ が C^n 級であれば，

$$\begin{aligned}
&f(x+dx, y+dy) \\
&= f(x,y) + \frac{\partial f(x,y)}{\partial x}dx + \frac{\partial f(x,y)}{\partial y}dy \\
&\quad + \frac{1}{2!}\left[\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x^2}(dx)^2 + 2\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y}dxdy + \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y^2}(dy)^2\right] \\
&\quad + \cdots + o\left(\left|\sqrt{(dx)^2+(dy)^2}\right|^n\right) \\
&= \sum_{m=0}^{n}\sum_{k=0}^{m} \frac{1}{m!}\binom{m}{k}(dx)^k(dy)^{m-k}\frac{\partial^m f(x,y)}{(\partial x)^k(\partial y)^{m-k}} + o\left(\left|\sqrt{(dx)^2+(dy)^2}\right|^n\right) \\
&= \sum_{m=0}^{n} \frac{1}{m!}\left(dx\frac{\partial}{\partial x} + dy\frac{\partial}{\partial y}\right)^m f(x,y) + o\left(\left|\sqrt{(dx)^2+(dy)^2}\right|^n\right)
\end{aligned} \tag{1.15}$$

したがって，1 変数の場合と同様に，必要な精度に応じてこの級数の適当な次数の項まで残せば十分よい近似になる．3 変数以上の関数でも同様である：

数学の定理 1.3　ある点 $\vec{x} = (x_1, x_2, \cdots, x_t)$ の近傍において，$f(\vec{x})$ が C^n 級関数であるとき，

$$\begin{aligned}
&f(\vec{x}+d\vec{x}) \\
&= \sum_{m=0}^{n} \frac{1}{m!}\left(dx_1\frac{\partial}{\partial x_1} + dx_2\frac{\partial}{\partial x_2} + \cdots + dx_t\frac{\partial}{\partial x_t}\right)^m f(\vec{x}) + o\left(|d\vec{x}|^n\right).
\end{aligned} \tag{1.16}$$

これらの展開式の中の，$dx_1, dx_2, \cdots$ について m 次式の部分をまとめたも

のを $\dfrac{1}{m!}d^m f$ と書いたとき，$d^m f$ の部分を f の **m 次微分**と呼ぶ．たとえば **1 次微分**，**2 次微分**はそれぞれ，

$$df = \sum_{i=1}^{t} \frac{\partial f(\vec{x})}{\partial x_i} dx_i, \quad d^2 f = \sum_{i=1}^{t} \sum_{j=1}^{t} \frac{\partial^2 f(\vec{x})}{\partial x_i \partial x_j} dx_i dx_j \tag{1.17}$$

である．この記法を用いると，

$$f(\vec{x} + d\vec{x}) = f(\vec{x}) + df + \frac{1}{2!}d^2 f + \frac{1}{3!}d^3 f + \cdots \tag{1.18}$$

と書ける．たとえば $dx_1, dx_2, \cdots, dx_t$ の 2 次までの精度の近似式が欲しければ，右辺を 2 次微分までで打ち切ればよい．

♠ **補足**：微分可能性と解析性

関数 $f(x)$ が，点 $x = a$ の近傍で $x - a$ の収束する冪級数に展開できるとき，$f(x)$ は点 $x = a$ で**解析的** (analytic) であると言う．多変数関数でも同様である．**点 $x = a$ で解析的な関数は，その点で何回でも微分可能（C^∞ 級）であるが，逆は（実関数の場合は）必ずしも成り立たない**（たとえば次の関数：$x \neq 0$ で $f(x) = e^{-1/x^2}$，$x = 0$ で $f(x) = 0$）．テイラー展開は，x を必要なだけ a に近づければいくらでも良い精度で近似できるとは言っているが，（収束半径を求めるために）x を a の近くの適当な点に固定した場合には，展開の次数を上げても近似の精度がいくらでも良くなるとは言っていないのだ．こういう知識は，15 章で述べる「相転移」の理解に必要になる．

1.6　1 つの量が 2 通りに表されているときの注意

熱力学では，1 つの量がある一組の変数の関数として表されているときに，同じ量を，別の一組の変数の関数として表すことがよく行われる．その場合，どちらの表し方をしたかによって，一般には，(i) 解析的性質が異なるし，(ii) 偏微分係数の値も異なる．これは，数学的には自明なことではあるが，この事実をはっきりと認識していないと混乱するので，例を挙げて説明する．

まず，(i) は次の例で十分だろう．ある量 Z が，x の関数として $Z = x$ $(-\infty < x < +\infty)$ と与えられているとすると，これはいたるところ微分可能である．一方，これを $y \equiv x^3$ という変数 y で表すと，$Z = y^{1/3}$ $(-\infty < y < +\infty)$ となるので，$y = 0$ において微分不能になってしまう．

次に，(ii) の例を挙げよう．ある量 Z が，x と y の関数として

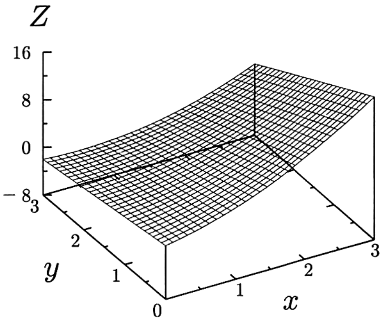


図 1.3 式 (1.19) で与えられる $Z = f(x, y)$ のグラフ.

$$Z = f(x, y) = (x + 1)(x - y + 1) \tag{1.19}$$

と与えられているとする．そのグラフは図 1.3 のようになる．右辺は，$\eta = x - y$ とおいて y を消去すると $(x + 1)(\eta + 1)$ となるので，Z は x と η の関数としても表せる．この関数を $g(x, \eta)$ と記そう：

$$Z = g(x, \eta) = (x + 1)(\eta + 1). \tag{1.20}$$

このグラフは図 1.4 のようになる．

このように，ある量 Z が，x と y の関数として $Z = f(x, y)$ とも与えられるし，（x と y の関数である）η を用いて $Z = g(x, \eta)$ とも与えられるとき，「Z の x に関する偏微分」と言っても，f と g のどちらを偏微分するのかはっきりしない．f を偏微分した

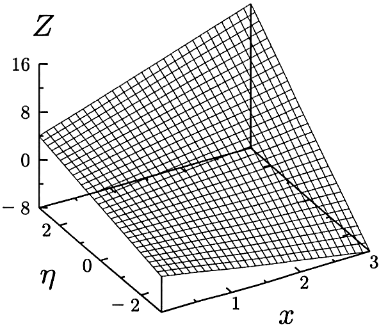


図 1.4 式 (1.20) で与えられる $Z = g(x, \eta)$ のグラフ.

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x, y) = 2x + 2 - y \tag{1.21}$$

なら y を固定して微分したものなので，熱力学では，$\left(\frac{\partial}{\partial x} Z\right)_y$ と書くことが多い．一方，g を偏微分した

$$\frac{\partial}{\partial x} g(x, \eta) = \eta + 1 = x - y + 1 \tag{1.22}$$

なら η を固定して微分したものなので，熱力学では，$\left(\frac{\partial}{\partial x} Z\right)_\eta$ と書くことが多い．特に，（熱力学に限らず）物理では，$Z = f(x, y)$ と $Z = g(x, \eta)$ に別の記号 f, g を用いることを嫌って，

$$\text{前者を } Z = Z(x, y)\text{，後者を } Z = Z(x, \eta) \text{ と書いてしまう} \tag{1.23}$$

ことが多い．つまり，**引数が異なれば異なる関数形を持つ**という記法を使うことが多い．そのときに，$\left(\frac{\partial}{\partial x} Z\right)_y$, $\left(\frac{\partial}{\partial x} Z\right)_\eta$ という記法は便利である．

さて，2つのグラフを見比べてもわかるように，式 (1.21) と (1.22) は一般には**値が異なる**．たとえば，$(x, y) = (0, 0)$ という点では，$\left(\frac{\partial}{\partial x} Z\right)_y = 2$ であるのに対し，$\left(\frac{\partial}{\partial x} Z\right)_\eta = 1$ である．値が異なる理由は次のように解釈できる．山有り谷有りの地形を想像し，(x, y) を経度・緯度と考え，Z を海抜と考えよう．狭い範囲を考えることにして，地球の丸みは忘れよう．$\left(\frac{\partial}{\partial x} Z\right)_y$ は，y を固定して微分するのだから，x 軸に沿った方向（つまり東西方向）に 1 m 移動したときの海抜の変化のことである．一方，$\left(\frac{\partial}{\partial x} Z\right)_\eta$ は，$\eta = x - y$ を固定して微分するのだから，$x - y$ が一定である，斜め 45 度方向（つまり北東または南西方向）に移動したときの海抜の変化のことである．しかも，x 軸に沿った（東西方向の）移動距離がちょうど 1 m になるような距離だけ移動するから，実際の移動距離は $\sqrt{2}$ m になる．歩く方向も実際の移動距離も異なるのだから，海抜の変化が異なるのは当然である！（たまたま一致するのは，真っ平らな地形などの特殊な場合に限られる．）

このように，**同じ量の同じ変数に関する偏微分でも，どんな変数を固定して微分するかによって値は異なる**のである．この簡単な事実を認識していないと，熱力学がさっぱりわからなくなるので注意して欲しい．

問題 1.4　この小節の議論の内容を，最初の 2 つの式だけを見て，自分のスタイルでくりかえせ．

注意：以後もこのような設問が出てくるが，**丸暗記してくりかえせという意味ではない**．それとは正反対に，自分が理解した内容を自分なりに書き出してみよ，ということである．そうやって**自分の言葉でテキストを書くことが，理解に至る最良の路**である．

問題 1.5　$-\infty < x < +\infty, -\infty < y < +\infty$ で定義された 2 変数関数 $f(x,y) = x^2 e^y$ について，

(i) $(x,y) = (0,0)$ における，1 次微分と 2 次微分を求めよ．

(ii) $(x,y) = (1,1)$ における，1 次微分と 2 次微分を求めよ．

(iii) $Z = x^2 e^y$ のとき，$\eta \equiv y - x$ とおいて，$\left(\dfrac{\partial}{\partial x} Z\right)_\eta$ を計算し，それを x, y の関数として表し，$\left(\dfrac{\partial}{\partial x} Z\right)_y$ と比較せよ．

第2章
「要請」を理解するための事項

熱力学の基本的な「要請」は次章で説明するが，そのために必要な事項をこの章で説明する．

2.1 マクロに見る

マクロ系では，1.1 節で述べたように，粒子 1 個 1 個の運動を完全に追跡する（量子論で言えば系の波動関数を完全に求める）ことは不可能である．しかし，考えてみると，常にそんなことを知りたいというわけではなく，多くの場合は次のようなことを知りたいだけである：

- **マクロ系全体としての動きや変化**
  たとえば，「部屋の中で気体の入ったボンベを開けたらどうなるか？」という問題を考えると，「部屋中に気体が拡がる」というマクロ系全体としての動きや変化が重要であって，個々の気体分子がいつどこにいるかというようなミクロな詳細は，普通は興味がない．また，10^{24} 個の分子があるところに 1 個の分子が出入りしても，変化の割合はわずかに 10^{-22} % にすぎないので，そんなミクロな変化には普通は興味もないし，検出するのも不可能に近い．

- 物理量の，**マクロなスケールの空間・時間にわたる和や平均値**
  たとえば，気体が壁に及ぼす力であれば，壁全体が（= マクロな空間スケールにわたる和），1 秒間に平均して（= マクロな時間スケールでの平均），どれだけの力を受けるかに興味がある．すなわち，壁を構成する分子の 1 個 1 個がどれだけの力を受けるかというようなミクロな空間スケールの詳細とか，壁が各瞬間ごとに受ける力のようなミクロな時間スケールの詳細には，普通は興味がない．

このように，多くの場合，**ミクロに見た系の振舞いには興味がなく，マクロに見た系の振舞いにだけ興味がある**．したがって，**マクロに見た系の振舞いだけを予言できる理論**を作れれば十分ではないか！ そのような理論の代表が熱力学なのである．

2.2 扱う状態の明確化

さらに，日常経験をよく思い返してみれば，特殊な状態を経由しつつ状態変化が起こることが多いことに気づく．たとえば，次のような実験を考えよう：

Step 1. 締め切った部屋を，ガスを通さない壁で隔てて，左右 2 つに分ける．

Step 2. 部屋の左側で，窒素ガスのボンベを，右側で酸素ガスのボンベを空ける．
$\longrightarrow$ それぞれのボンベから，ガスが吹き出す（ガスの流れが生ずる）．

Step 3. 十分長い時間が経つと，ボンベは空になり，部屋の空気は（マクロに見る限り）流れなくなり，（マクロに見る限り）何も変化しなくなる．

Step 4. 突然，仕切の壁を取り払う．
$\longrightarrow$ ガスの流れが発生し，2 種類のガスが入り混じる．

Step 5. 十分長い時間が経つと，ガスは完全に入り混じり，（マクロに見る限り）流れはなくなり，（マクロに見る限り）何も変化しなくなる．

この実験の Step 3 や Step 5 で実現される状態は，マクロに見る限り何も変化しないという，非常に特殊な状態である．しかしまたこのことは，日常経験を振り返ってみれば，非常に頻繁に目にすることでもある．すなわち，一般に，孤立した（外部と隔絶された）マクロ系を**十分長い時間放っておくと，マクロに見る限り何も変化が起こらない状態が達成される**．この特別な状態を**熱平衡状態** (thermal equilibrium state)，あるいは単に**平衡状態** (equilibrium state) と呼ぶ（正確な定義は次章で与える）．

この状態は，特殊ではあるが，どんなマクロ系でもそのような状態を持つという意味で，非常に**普遍的** (universal) な状態でもある．（平衡系の）熱力学は，この特別だが普遍的な状態である**平衡状態のマクロな性質と，1 つの平衡**

状態からどの平衡状態へと移り変わるかという遷移だけを考察の対象とすることにより，マクロ系の振舞いを簡潔に，普遍的に記述することに成功した理論なのである．つまり，

- Step 3, Step 5 においてどんな状態が達成されるかを簡潔に予言することができる．
- その反面，Step 2, Step 4 では，系は**非平衡状態** (nonequilibrium state) にあるので，この間に起こる現象（どんな大きさの流れが生ずるかとか，流れの分布がどうなるか等）は，考察の対象外で予言できない！
- それにもかかわらず，Step 5 でどんな状態が達成されるかを予言できるのだから，Step 3 の平衡状態から，最後にどんな平衡状態へ遷移するかが予言できる．

2.3 熱力学の考察の対象になるマクロな物理量

マクロ系のマクロな振舞いだけを見るためには，具体的には，個々の分子の速度のような**ミクロな物理量**は無視して，系全体のエネルギーのような**マクロな物理量**だけを考察の対象にすればよい．しかも，平衡状態だけを見るのだから，マクロな物理量のすべてを対象にする必要もない．すなわち，どんな平衡状態でも同じ値（たとえばゼロ）になるような量を考える必要はなく，**異なる平衡状態では異なる値を持ちうるようなマクロな物理量**だけを考察の対象にすればよい．それは，典型的には次のような物理量である[1)]：

(a) 幾何学的な量
気体（の閉じこめられている容器）の体積 V とかゴムひもの長さなどの幾何学的な量．系がマクロ系であれば，これらもマクロな物理量である．

(b) ミクロ系の物理学に現れる保存量で，**マクロ系でも全体として保存される量**

1) ♠♠1.3 節の II の流儀では，マクロ変数は数理論理学で言うところの「無定義語」になる．しかし本書は 1.3 節の I の流儀を採っているから，ミクロ系の物理などを利用する．物理学を論理的に記述するためにはどこかに無定義語が必要だが，筆者は，物理学全体を見たときに無定義語が最少になっているようにしたい．

保存量というのは，孤立系においては時間が経っても（非平衡状態であっても）値が変わらない量を言う．全エネルギー E，全粒子数 N などは，いくら自由度を大きくしても保存量である．系のサイズがマクロだから，これらもマクロな大きさを持ち，マクロな物理量である．**これらが保存されることをきちんと考慮**して，熱力学を構成する．なお，全運動量と全角運動量は，宇宙空間に浮かぶ物質などを扱うのでなければ，普通の系では壁や支えがあるので保存されないし平衡状態ではゼロになるので，熱力学で扱う変数には入れなくてすむ．

(c) ミクロな物理量を，**マクロなスケールで空間・時間平均した平均値**[2)]
圧力 P，誘電体の分極，**磁性体**（外部磁場をかけたときに磁化が誘起される物質）の磁化などは，マクロなスケールでの平均値だから，マクロな物理量になる．これらも，必要に応じて[3)]，熱力学の考察の対象に入れる．たとえば，**磁化** (magnetization) $\vec{m}$ は，次式の空間平均[4)]で定義されるマクロな物理量である：

$$\vec{m}\Delta V \equiv \text{小さいがマクロな体積 } \Delta V \text{ の中の磁気モーメントの総和} \quad (2.1)$$

ここで，たとえば $1\,\mathrm{cm}^3$ の磁性体の中にはおよそ 10^{24} 個ぐらいの原子があるが，その中の 1/1000 の体積 $\Delta V = 1\,\mathrm{mm}^3$ の部分も 10^{21} 個というマクロな個数の原子を持つマクロ系である．このような体積が「**小さいがマクロな**体積」である．また，**圧力** (pressure)P は，次式で定義されるマクロな物理量である：

---

2) ♠ 平衡状態では，空間平均を行った段階で時間に依存しなくなる物理量も多く，その場合は時間平均をする必要はない（心配なら時間平均もやっておいてもよい）．なお，統計力学では，「統計平均」というものも行うのが普通であるが，そうするとこの傾向はますます強くなる．統計平均の物理的意味については誤解も目に付くが，それは執筆予定の拙著『統計力学の基礎』で説明する．

3) 「必要に応じて」というのは，たとえば，考察の対象になる物質が，磁石でもないし，外から磁場をかけて無理矢理に磁化を発生させる実験もしないということであれば，わざわざ磁化を考察する必要はないよ，という当たり前のことを言っている．関連する議論は 3.3.1 項を参照．

4) ♠ この例では，空間平均は単純な平均だが，一般には，点 $\vec{r}$ におけるミクロな物理量の値を $a(\vec{r})$ としたとき，その空間平均からマクロな物理量 $\mathcal{A}$ を作る仕方は，たとえば $\mathcal{A}_{\vec{k}} = \dfrac{1}{V}\sum_{\vec{r}} \cos(\vec{k}\cdot\vec{r})\ a(\vec{r})$ のように変調しつつ平均してもよい．「反強磁性体」における「staggered magnetization」はこの一例である．

$$P\Delta A \equiv \text{小さいがマクロな面 } \Delta A \text{ に働く力の総和の}$$
$$\text{短いがマクロな時間 } \Delta t \text{ にわたる平均値} \qquad (2.2)$$

上と同様な理由で，ΔA は壁全体の面積よりはずっと小さくてもマクロな大きさでありうる．それが「小さいがマクロな面」である．また，たとえば1時間ぐらいの間の物質の変化に着目しているとき，$\Delta t = 10^{-3}$ s ととると，これは1時間 $=$ 3600 s に比べるととても短い時間だが，物質の中で起こるミクロな過程の時間スケール（典型的には 10^{-9} s 以下）に比べればとても長い．それが「**短いがマクロな時間**」である．

(d) ミクロ系の物理量から単純に類推することが困難な，**熱力学特有の量**
上記の量はいずれも，ミクロ系の物理量の延長線上にある量だったので，わかりやすい量だったと思う．しかし，熱力学は実はそれだけではすまないのである．すなわち，後で定義するエントロピー S や温度 T など，意味のある定義がマクロ系でしかできないような熱力学特有の物理量も必要になる．

ところで，マクロな物理量 (b)-(d) には，上に例示したものの他にも，電流，水流，熱流など，**マクロな流れ**が考えられる．しかし，これら[5]は**熱平衡状態ではゼロになる**ので，**平衡系の熱力学では考える必要はない**．そして，熱力学はこれらの量の非平衡状態における値は予言できず，それらを求めるためには，**流体力学**や，（まだ未完成の）**非平衡系の熱力学** (nonequilibrium thermodynamics) が必要になる．ただし，**平衡に達するまでに流れた総流量であれば，多くの場合に熱力学で予言できる．**

ここで，いくつかの量の単位を書いておこう．できるだけ国際単位系 (SI)[6] に合わせると，エネルギーの単位は J（ジュール）で，圧力の単位は (2.2) から $\mathrm{N/m^2}$（これを **Pa**（**パスカル**）と記す）である．天気予報に出てくるヘクトパスカルは，ヘクト $= 100$ だから，10^2 Pa のことである．ただし本書では，イメージが浮かびやすいように，標準大気圧（$\simeq 1.01 \times 10^5$ Pa）を単位とする atm（**気圧**）を意図的に用いた部分もある．また，粒子数は「個」で表すと巨大な数になってしまって不便なので，SI では，12 g の ^{12}C に含まれる原子の

---

5) ♠ 正確に言うと，エネルギー散逸を伴う流れ．
6) SI について詳しい解説は Web 上の検索エンジンなどで調べればたくさん見つかる．

数 ($\simeq 6.02 \times 10^{23}$) を単位にして数えた，**物質量**（単位は **mol** (モル)）を用いる（質量との関係は下の補足）．人数を「何人」と数えるよりは「何クラス分」と数えた方が便利なことがあるが，それと同じことである．個数との換算係数 $N_{\rm A}(\simeq 6.02 \times 10^{23}\ {\rm mol}^{-1})$ を**アボガドロ定数**と呼ぶ．たとえば，2.0 mol の物質に含まれる粒子数は $2.0\ {\rm mol} \times N_{\rm A} \simeq 1.2 \times 10^{24}$ 個という具合である．

♠ **補足**：物質量と質量の関係

普通の物体であれば，通常の実験条件では，N と全質量は比例するので，物質量を測定するには全質量を測って換算することが多い．そのため，N の代わりに物体の全質量を用いて熱力学を論じることもある．しかし物理的には，物質量は一般的な意味での charge[7] の総和と考えるべきであり，charge の総和は全質量とは必ずしも比例しない（後者は一部がエネルギーに置き換わりうる）．したがって，本書では物質量を全質量で置き換えることはしない．物質量をちゃんと charge の総和にしておけば，全質量はエネルギーの勘定の中に自動的に入っている．

2.4 エネルギー

前節に列記したマクロ変数の中でも，エネルギーはとりわけ重要であるので，少し詳しくみておこう．まず，エネルギーは保存されるが，保存されるのは，あくまで全エネルギーであることに注意する．力学によると，多数の粒子よりなる物体が重力を受けているとき，その全エネルギー E は

$$E = E_{全体運動} + E_{全体位置} + E_{内部} \tag{2.3}$$

のように分解できる．$E_{全体運動}$ はこの物体の全体としての（並進と回転の）運動エネルギー，$E_{全体位置}$ は全体としての位置エネルギー，$E_{内部}$ はこれら以外のエネルギーである．物体がたとえ全体としては（位置エネルギーがゼロになる位置に）静止していたとしても，物体内部では分子がうごめいているので，分子間の相対運動による運動エネルギーやポテンシャルエネルギーを持っている[8]．それが $E_{内部}$ であり，しばしば**内部エネルギー** (internal energy) と呼ば

7) ♠ 総和が孤立系で保存される離散的な量で，電荷 (electric charge) もその 1 種．他に「バリオン数」などがある．

8) 気体分子運動論を中途半端に学んだための誤解だと思うが，$E_{内部}$ が運動エネルギーだけ

れる．後述するように，このような**見落としがちなエネルギーも漏れなく合算した全エネルギーこそが保存されるというのが，熱力学のポイントの1つである．**

ところで，物理学では，**状況に応じて，これで十分だという最小限の理論を選び出して分析する**[9]．たとえば，物体内部の状態がマクロにみて変わらないような実験をするのであれば，近似的に**剛体**[10]と見なすことができる．そのようなケースを扱うのが，いわゆる「剛体の力学」である．その場合は，$E_{\text{内部}}$ はどうせ変化しないから，$E = E_{\text{全体運動}} + E_{\text{全体位置}}$ としてしまって構わない．反対に，全体としての運動も位置エネルギーも変わらないけれども物体内部の状態がマクロにみて変わるような実験をするのであれば，熱力学で扱う必要がある．その場合は，$E_{\text{全体運動}}, E_{\text{全体位置}}$ はどうせ変化しないから，$E = E_{\text{内部}}$ としてしまって構わない．すなわち，**熱力学の対象にするエネルギーを U と記すと，**

$$U = E_{\text{内部}} \tag{2.4}$$

とすればよい．

それでは，図2.1のような実験はどう扱うか？　すなわち，高密度の重い気体[11]が，はじめ(a)のように容器の上部に閉じこめられていて，仕切り板を取り除いたとすると，やがて(b)のように容器全体に拡散する．このような実験を行う場合は，(a)と(b)とでは，$E_{\text{全体位置}}$ が異なる．したがって，もしもこの問題を熱力学だけで扱いたいのであれば，

$$U = E_{\text{内部}} + E_{\text{全体位置}} \tag{2.5}$$

とするのが自然である[12]．ただしこの場合は，$U = E_{\text{内部}}$ と選んだ場合と比

から成ると誤解しているのをよく見かける．それは，理想気体という，分子間のポテンシャルエネルギーが無視できる特殊な系だけの話なので，この機会に誤解を正して欲しい．

9) もしも，なんでもかんでも量子論で扱おうとするような人がいたとしたら，それは「鶏を割くに牛刀を用う」よりもっと愚かな行為である．牛刀で鶏を割くのは，不便ではあってもできるからまだいいが，量子論だけでマクロ系を分析するのは，前に述べたように原理的に不可能なので，愚かさもきわまっている．

10) まったく歪まず，内部構造も持たない，という仮想的な物体のこと．

11) 低密度の軽い気体では，$E_{\text{全体位置}}$ の変化は無視できるほど小さいので考慮しなくて済む．

12) 類似したケースを8.7節で実際に分析する．ただし今の場合は，平衡状態が不均一になるので，3.5.8項で述べるように，U は式(2.4)のままにして熱力学と力学とを併用し

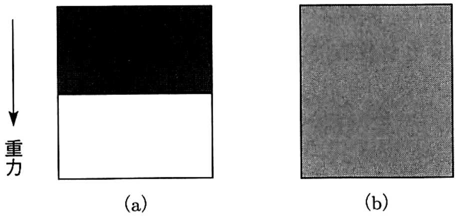


図 2.1 圧縮されて高密度になった重い気体が，はじめ (a) のように容器の上部に閉じこめられていた．仕切り板を取り除くと，やがて (b) のように容器全体に拡散した．すると，(a) に比べて (b) の状態は，$E_{全体位置}$ が減ってその分 $E_{内部}$ が増えている．

べて，U の中身が違うし，全体としての位置を表す変数を後述の「エントロピーの自然な変数」に含めることが必要になるので，$U = E_{内部}$ **の場合の表式をうっかりそのまま使ってしまわないように注意すること**[13]．

このように，**問題に応じて，エネルギーの中の必要最小限の部分を U に採用すればよい**．ここでは物体が重力を受けているときの例で説明したが，事情は電場や磁場の中に置かれた物体でも同様で，電場や磁場による位置エネルギーなどを U に含めるかどうか，問題に応じて適宜判断することになる．

さて，このようにして選んだ U について，エネルギー保存則よりただちに次のことが言える：

- 外部と何もやりとりしない系，すなわち孤立系（詳しくは 2.7.1 項）では，U は保存される．つまり，ある過程の前後における U の変化量を ΔU と書くと，

$$\Delta U = 0 \qquad (\text{孤立系}). \tag{2.6}$$

- 外部とエネルギーのやりとりがある場合は，

$$\Delta U = \text{外部から流れ込んだエネルギーの正味の総量}. \tag{2.7}$$

た方が簡単である，その場合は，たとえばエネルギー保存則 (2.6) に $E_{全体位置}$ からの寄与を付加することが必要になるなどの点に注意すること．

13) ♠ たとえば，「U に関する偏微分」のときに，全体としての位置を表す変数も固定して微分することになる．これに関して混乱しそうな点は p.176 問題 8.4 で注意する．

エネルギー保存則はミクロ系の物理学でもとても重要であったが，熱力学でもきわめて重要である．

2.5　部分系・複合系

2.3 節で述べたように，マクロ系は，かなり細かく（空間的に）分割してもやはりマクロ系である[14]．分割したひとつひとつのマクロ系を，**部分系** (subsystem) と呼ぶ．明らかに，部分系は一般には孤立系ではない．逆に，**孤立系でない系は一般に，その系を含む大きな孤立系の部分系であると，十分な精度で見なすことができる**．なぜなら，熱力学の対象になるような系であれば，実験精度や時間スケールが（p.3 の補足で述べたように）与えられたとき，それに応じて着目系から十分遠く離れた境界を選んで，そこを完全な壁で囲ってしまっても，違いが出ないと期待できるからである[15]．

部分系もマクロ系なのだから，やはり熱力学の対象になる．熱力学ではこの事実を積極的に利用する．特によく行うのは，1 つのマクロ系を，いくつかの部分系に分割して考えることである．これは，**仮想的に**分割するだけでもよい．つまり，新しい仕切り壁を設けて本当に分割するというのではなくて，**考察の便宜上，部分ごとに分けて考える**というだけでもよいのである．このとき，もとのマクロ系（全体系）は「部分系が寄り集まってできている」と見なせる．このように複数の系が集まってできていると見なせる系を，一般に**複合系** (composite system) と呼ぶ．部分系 $1, 2, \cdots$ より成る複合系を

$$1 + 2 + \cdots \tag{2.8}$$

と記すことにする．

部分系に分割する仕方は何通りも可能である．たとえば，図 2.2 のように容器の中に仕切り壁が 1 つだけある場合，部分系への分割の仕方は，たとえば図の (a), (b), (c) のような様々な仕方がある．(a) の場合には仕切り壁のある位置で分割して考えているが，(b), (c) はそうではない．全体系は，(a), (b)

---

14)　♠♠ 本書で「分割」というときには，マクロに見て滑らかな面で構成された面たちで分割するという意味である．フラクタルになっているような幾何学的に複雑な面で分割することは考えない．

15)　たとえば，試験管に入った系の熱力学的性質を 1 分間ぐらい測る実験をしているときに，実験室全体を誰かが完全な壁で囲っても，実験結果には違いが出ないであろう．

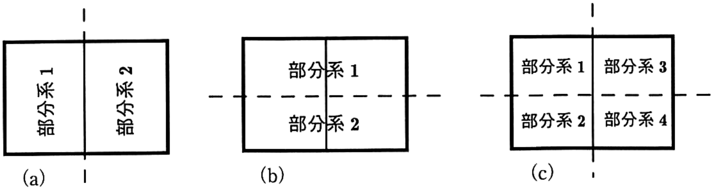


図 2.2 容器の中に仕切り壁が 1 つある．(a) のように仕切り壁の左右をそれぞれ部分系と考えることもできるし，(b) のように全系を縦に 2 分割して考えて上下それぞれを部分系と考えることもできる．また，(c) のように上下左右に 4 分割して考えてそれぞれを部分系と考えてもよい．他にも様々な分割の仕方がある．

の場合は 1 + 2 という複合系で，(c) の場合は 1 + 2 + 3 + 4 という複合系である．このような様々な分割の仕方の中から，自分の考察に便利な仕方を選び出し，それに熱力学を適用すれば有用な結論が得られる．その実例は後でたくさん出てくるが，ここではまず，「マクロに見て均一な状態」を部分系の概念を用いてきちんと定義する：

定義：マクロに見て均一な状態

系の中の，同じ形の同じ体積（形も体積も任意）の 2 つ部分系に着目したとき，どこから取り出しても，どんなマクロ変数の値も，2 つの部分系で同じ値をとる（値の差がマクロに見て無視できるほど小さい）とき，その系の状態は**マクロに見て均一な状態**，あるいは単に**均一な状態**という．

一見すると自明な概念に思える「均一な状態」をわざわざこのように定義する理由は，ほとんどの場合に，**マクロに見て均一な状態はミクロに見ると均一ではない**からである．たとえば，平衡状態にある気体はマクロに見れば均一だが，ミクロに見ると，瞬間瞬間の粒子たちの位置は決して等間隔でもないし，密集している所もまばらな所もあるので，均一ではない．マクロには均一に見えるのは，マクロ変数しか見ないためにミクロな濃淡は見えないからである．このように，「均一」かどうかは何を見るか（マクロ変数だけを見るか，個々の粒子の位置などのミクロな変数も見るか）で変わるのである．

2.6　相加変数・示量変数・示強変数

1つのマクロ系において，あるマクロな物理量 X を考える．このマクロ系を，複数の部分系に仮想的に分割し，各部分系に，$i = 1, 2, \cdots$ と番号を付ける（あるいは，結局同じことだが，複数のマクロ系 $i = 1, 2, \cdots$ があったとき，その全体を1つのマクロ系と見なすのでもよい）．部分系 i におけるこの物理量の値を $X^{(i)}$ としたとき[16]，

$$X = \sum_i X^{(i)} \tag{2.9}$$

が成立すれば，X を「**相加的** (additive) な物理量」とか，**相加変数** (additive variable) と言う．

たとえば，体積 V や物質量 N は明らかに相加的であるし，2.9節で説明するように，エネルギー U も相加的である．また，

$$\vec{M} \equiv \text{系の磁気モーメントの総和} \tag{2.10}$$

で定義される**全磁化** (total magnetization) も明らかに相加的である．さらに，後で定義する「エントロピー」も相加的である．

特に，マクロに見て均一な状態にある系の部分系を見ると，その部分系 i における相加変数 X の値 $X^{(i)}$ は，その部分系の体積 $V^{(i)}$ に比例する（下の問題）：

$$X^{(i)} = KV^{(i)} \quad \text{for マクロに見て均一な状態にある系の部分系.} \tag{2.11}$$

ただし，K は，系がどんな均一な状態にあるかで決まる定数である．このとき，X は「**示量的** (extensive) な物理量」または**示量変数** (extensive variable) であると言う．つまり，相加変数は，均一な状態については示量変数でもある．

均一でない系においても，（熱力学の対象である）平衡状態では，十分小さな部分系を見れば，不均一さは無視できるほど小さくなる．たとえば，背の高い容器に気体を入れたときの平衡状態は，重力のために，下にいくほど圧力が

16）以後，原則として，**部分系の量は，このように括弧に入れた上付き添え字で表す**ことにする．

大きくなるので不均一だが，たとえば 1 cm 角ほどの部分系を見ると，十分均一だと見なせる．したがって，熱力学では，均一でない系においても「示量変数」が定義できる．そうすると，相加性と示量性を特に区別する必要もなくなるので，**熱力学では，相加変数を示量変数と呼んでしまうことが多い**．

一方，5 章で定義する温度 T や化学ポテンシャル μ は，示量変数とはまったく異なる性質を持ち，**示強変数** (intensive variable) と呼ばれる（圧力 P も示強変数の 1 つであるが，詳しくは後述する）．示量変数との違いとしては，たとえば，マクロに見て均一な状態にある系について，示強変数はどの部分系においてもその体積に依らずに同じ値を持つ．ただし，この性質だけならば示量変数を体積 V で割り算した**示量変数の密度**でも持っていることに注意しよう．このような量も示強変数と呼ぶ流儀もあるが，**本書では 5 章で定義するものだけを示強変数と呼ぶ**．示量変数の密度まで示強変数に含めてしまっては，わざわざ別の呼び名にする意義が薄れてしまうからだ．

問題 2.1　マクロに見て均一な状態にある系の部分系について，式 (2.11) を示せ．ヒント：2.8 節で述べるように $o(V^{(i)})$ の違いは無視するので，すべての正数 $V^{(i)}$ についてと言っても，厳密にすべての正数について示す必要はない．

2.7　束縛

熱力学の議論の対象になる典型的な系は，次のようなものである：

(i)　シリンダーなどの容器に入れた物質を考える．つまり，壁に囲まれた物質を考える．

(ii)　その容器の中に，ピストンや板などの，物質や熱の移動を制限するものがある．

これらの壁やピストンなどにより，物質やエネルギーのマクロな移動に，一定の制限が課される．この制限なり制約を，**束縛** (constraint) とか**拘束**と呼ぶ．束縛を与える機能を持つものを，壁に限らずひっくるめて呼ぶときは，「 」を付けて**「壁」**と記すことにする．「壁」を動かすことにより，束縛条件を変化させ，人為的に V や N などの値を変えることができる．

2.7.1 束縛の種類

熱力学の議論をするときには，どのような「壁」があるかを，すなわち，**系に課された束縛条件を，すべて指定する必要がある**．つまり，すべての「壁」について，その位置だけでなく，物質を透過させるかとか，熱を通す（その意味は後できちんと定義する）か否か等の，諸々の性質を明示しておく必要がある．そのときに用いられる言葉をいくつか挙げておく[17)]．

- **断熱** (adiabatic)：熱を通さない．　**例**：断熱壁
- **透熱** (diathermal)：熱を通す．　**例**：透熱ピストン
- **透過性** (permeable)：ある物質を透過させる．　**例**：窒素ガスに対して透過性の壁
- **断物**：どんな物質も透過させない．（日本語としては不自然だが，便利な用語）
- **可動** (movable)：動く．　**例**：可動壁
- **堅い** (rigid) または**剛体の**：力を受けても変形しない．　**例**：堅い壁で囲えば，体積は変わらない．
- **完全な壁** (perfect wall)：物質も熱も電場などの「場」も通さないような堅くて固定された壁．**完全な仕切り**も同様．
- **完全な容器**：完全な壁で作られた閉じた容器．
- **孤立系** (isolated system)[18)]：外部と何もやりとりしない系．すなわち，外部との間で物質の移動もないし，熱の移動や体積の増減に伴うエネルギーのやりとりもないし，電場などの「場」を通じて相互作用することもない系[19)]．完全な容器に入れれば孤立系になる．

---

17) 以下のなかで，「完全な」の用法は，あまり一般的ではない．一般的には，「堅くて物質を通さない断熱の」などと書く．

18) 熱力学以外の物理学ではこれを**閉じた系** (closed system) とも呼ぶが，熱力学に限っては，この言葉を外部と熱のやりとりがある系にも使うのが標準的である．紛れを避けるために，本書では「閉じた系」という言葉は使わない．

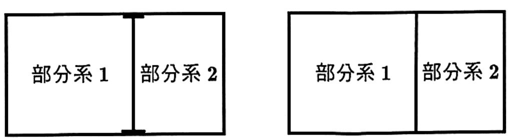
19) マクロな大きさのやりとりがなければよい．つまり，**たとえ外部と物質などをやりとりしても，それがミクロな量に過ぎなかったら，マクロ系としては孤立している**．

ここで，重要な注意をしておく：熱力学においては，**特に断らない限り，「壁」は，拘束を課す以外には，直接的にはマクロには無視できるほど小さい影響しか及ぼさないとする**（そうでないケースは，熱力学を身につけてから，応用問題の 1 つとして考えればよい）．たとえば，気体が封入された容器に分厚い仕切り板を挿入したら系の体積が変わってしまうので，特に断らない限りは，体積が気体の総体積よりもずっと小さいような薄い仕切り板を挿入することを仮定する．また，たとえ薄くても，大きな熱容量（後述）を持つ仕切り板を挿入したら，系全体の熱容量は変わってしまうが，そういうことがないような，熱容量が気体の熱容量に比べてずっと小さい仕切り板を挿入することを仮定する．このような**熱力学的性質がすべて無視できるような「壁」を挿入するだけで，系の熱力学的性質が大きく変わる現象にこそ興味がある**からだ．

また，上記の「壁」の性質はすべて，相加変数の値を固定するか否かを表している．たとえば断熱というのは，6 章や 7 章で説明するように，「系に仕事をしない限りは系のエネルギーを変えることができない」と言うことである．本書では，このように**相加変数の値を固定するか否か（どんな値に固定するかの指定も含む）を表すものだけを束縛とか「壁」と呼ぶ**ことにする．

2.7.2　束縛条件を相加変数で表現する

詳しくは次章で述べるが，日常経験からもわかるように，同じ物質でも，V や N を変えれば異なる平衡状態が実現される．また，たとえ V や N が同じ値でも，束縛条件を変えれば異なる平衡状態になる．つまり，**平衡状態は，V や N だけでなく，束縛条件の関数でもある**．ところで，上で「相加変数の値を固定するか否か（どんな値に固定するかの指定も含む）を表すものだけを束縛と呼ぶ」と約束したので，**束縛条件は相加変数に対する条件式として表現することができる**．その具体的な表現の仕方は，**問題に応じて適切な形を選ぶ**．それを簡単な例で説明する．



(a)　　　　　(b)

図 2.3　内部に仕切り板を持つ複合系．(a) では仕切り板がピストンのように可動なのに対し，(b) では固定されている．

図 2.3 の (a) または (b) のように，完全な容器の中央に気体は通さないが熱は通すような仕切り板を設けて，容器を左右に仕切る．板の左右をそれぞれ部分系 1, 2 と見なし，それぞれに気体を入れる．それぞれの部分系の U, V, N の値を，上付き添え字 $^{(1)}, {}^{(2)}$ を付けて表す．(a) と (b) で共通な束縛条件は 2 つある．1 つは「系全体としては孤立している」という条件であり，C_0 と記すことにする．もう 1 つは「仕切り板は気体を通さない」という条件であり，C_1 と記すことにする．一方，(a) にはなくて (b) だけにある束縛条件は，「仕切り板が固定されている」という条件である．それを C_2 と記そう．これらの束縛条件はいずれも，以下のようにマクロ変数で表現することができる．

まず，C_0 をマクロ変数で表すには，これと保存則を組み合わせて得られる帰結である「U, V, N があらかじめ与えられた一定値になる」という事実をマクロ変数で表現すればよい．たとえば，

$$U = 5000\ \mathrm{J},\ V = 1\ \mathrm{m}^3,\ N = 1\ \mathrm{mol}. \tag{2.12}$$

問題によっては，「これらの変化量（頭に Δ を付けて表す）が，どんな過程においてもゼロ」で十分なこともある：

$$\Delta U = 0,\ \Delta V = 0,\ \Delta N = 0. \tag{2.13}$$

これはまた，相加性 (2.9) を用いて，部分系の相加変数に対する束縛条件の形に書くこともできる：

$$\Delta U^{(1)} + \Delta U^{(2)} = 0,\ \Delta V^{(1)} + \Delta V^{(2)} = 0,\ \Delta N^{(1)} + \Delta N^{(2)} = 0. \tag{2.14}$$

これらの表現のなかから，問題に応じて適切な形を選べばよい．ただし，後に説明するように，熱力学で孤立系を論ずる際には，全系の U, V, N の値は，たとえば式 (2.12) のように与えて（固定して）議論するのが普通である．そのような場合には，**U, V, N の値を与えて固定した時点で C_0 を課したことになるので，わざわざ C_0 を書き加えることはしない（重複を避ける）．**

C_1 については，その帰結である「$N^{(1)}, N^{(2)}$ があらかじめ与えられた一定値になる」という事実を表現すればよい．それは単純には，たとえば，

$$N^{(1)} = 0.6\ \mathrm{mol},\ N^{(2)} = 0.4\ \mathrm{mol} \tag{2.15}$$

となるが，これだと，式 (2.12) の $N = 1\ \mathrm{mol}$ という内容も含んでいるので C_0 と重複している．それでは何かと不便なので，普通に U, V, N の値を与え

て議論する場合には，式 (2.15) のどちらか一方だけを採用する．あるいは，両式の差をとった

$$N^{(1)} - N^{(2)} = 0.2\,\mathrm{mol} \tag{2.16}$$

でもよい．また，$\Delta N^{(1)} = 0$ または $\Delta N^{(2)} = 0$ だけで済むこともある．これらの表現のなかから，問題に応じて最も便利なものを選べばよい．

(b) だけに課される束縛条件 C_2 については，その帰結である「$V^{(1)}, V^{(2)}$ があらかじめ与えられた一定値になる」という事実を表現すればよい．表現の仕方は C_1 と同様である．すなわち，単純には，たとえば，

$$V^{(1)} = 0.7\,\mathrm{m}^3,\ V^{(2)} = 0.3\,\mathrm{m}^3 \tag{2.17}$$

となるが，これだと C_0 と重複するので，普通に U, V, N の値を与えて議論する場合には，式 (2.17) のどちらか一方だけを採用するか，両式の差をとった，

$$V^{(1)} - V^{(2)} = 0.4\,\mathrm{m}^3 \tag{2.18}$$

にする．また，$\Delta V^{(1)} = 0$ または $\Delta V^{(2)} = 0$ だけで済むこともある．これらの表現のなかから，問題に応じて適切な形を選べばよい．

以上のように，束縛条件をすべてマクロ変数で表現することができた．このとき，たとえば C_1 について式 (2.15) のどちらか一方だけ（あるいは式 (2.16)）を採用したように，**束縛条件が，他の束縛条件や，全系における相加変数の値を与えたことと重複せずに独立（別々に勝手に変えられる）になるように表現しておく**と約束する．

2.7.3 内部束縛

上の例に出てきた束縛条件は，次の 2 種類に大別できる．まず C_0 で表す束縛であるが，これは，系全体のことを述べていて，要するに保存則であるから，**孤立系であればいつでも共通**であり，系の内部の構造や個性を反映したものではない．それに対して，C_1, C_2 は，系の内部に存在する束縛条件を表すので，**内部束縛** (internal constraint) と呼ばれ，**系の内部の構造の個性を表す**ので，個々の系の平衡状態を決定するのに本質的な役割を演ずる．

たとえば，(a) の場合には C_0 と C_1 のもとでの平衡状態になり，(b) の場合には C_0, C_1, C_2 のもとでの平衡状態になるが，後に示すように（これぐらいなら日常経験からも予想できるように），

(a) の場合には，仕切り板の左右で，温度 T も圧力 P もともに一致するように仕切り板が移動し，エネルギーも移動して，平衡状態になる．つまり，

$$T^{(1)} = T^{(2)},\ P^{(1)} = P^{(2)} \tag{2.19}$$

が成り立つような平衡状態が達成される．

(b) の場合には，仕切り板の左右で温度が一致するようにエネルギーが移動するが，仕切り板は移動できないので，圧力が左右で異なるような平衡状態になる：

$$T^{(1)} = T^{(2)},\ P^{(1)} \neq P^{(2)} \tag{2.20}$$

この $T^{(1)}, T^{(2)}$ の値は，(a) の場合とは異なる．

このように，内部束縛条件の違い（C_2 の有無）のために，U, V, N の値は同じでも，$T^{(i)}, P^{(i)}$ $(i = 1, 2)$ の値が異なるような，異なった平衡状態が実現される．

式 (2.19)，(2.20) だけなら日常経験からも予想できるが，熱力学を用いれば，(a)，(b) それぞれについて，平衡状態における $T^{(i)}, P^{(i)}$ の具体的な値も予言できるし，部分系の他のマクロ変数（$U^{(i)}, V^{(i)}$ など）の値も予言できる．さらには，もっと複雑な，日常経験からは予想がつかないような状況における平衡状態も予言できる！

2.8 平均値とゆらぎ

マクロ変数の値は，一定のように見えても，精度を上げて測れば，一般には平均値の周りに時々刻々ゆらいでいることがわかる（たまたま厳密に一定値を保つマクロ変数もあるが）．あるいは，同じ条件で平衡状態を用意して実験しても，マクロ変数の値は一般には実験ごとに平均値の上下にばらついている．だから，**今までに述べたことは，実は平均値についてしか成立しない**．そのことが問題にならないことを説明しよう．

ゆらぎが大きくなりそうなのは，孤立していない系のマクロ変数である．そこで，均一な状態にある大きな系の中の一部分を（物理的に境界があるわけではないが）部分系と考えて，この部分系のマクロ変数 $U, N, P, T, \cdots$（部分系の添え字は省略する）のゆらぎが，部分系の体積 V（物理的な境界がないの

で任意に選べる）にどのように依存するかを考える．

まず，示量変数 $U, N, \cdots$ について考える．2.6 節で述べたように，これらの（平均）値は，V に比例する．たとえば N について言えば，その平均値を平均であることを強調するために $\langle\ \rangle$ で囲んで $\langle N\rangle$ と記すと，

$$\langle N\rangle = KV. \tag{2.21}$$

我々が興味があるのは，2 つの異なるマクロ状態における $\langle N\rangle$ の差 $\Delta\langle N\rangle$ であるが，上式の定数 K は，系がどのような状態にあるかで決まる（V に依らない）定数であったから，系全体が別の（均一な）状態にあるときは，別の値を持つ．したがって，

$$\Delta\langle N\rangle = (2\text{ つの状態で決まる } V \text{ に依らない定数}) \times V. \tag{2.22}$$

一方，ゆらぎの大きさを「標準偏差」[20]で表して，それを δN と書くと，その大きさは，空間的に離れた 2 地点のゆらぎの確率分布が独立になることから，次のような大きさになることが（ここではやらないが）示せる：

$$\delta N \propto V^{1/2}. \tag{2.23}$$

したがって，両者の比は，$V \to \infty$ で，

$$\frac{\delta N}{\Delta\langle N\rangle} \propto \frac{1}{V^{1/2}} \to 0. \tag{2.24}$$

つまり，平均値のまわりに δN だけゆらいでいても，それは興味のある量である $\Delta\langle N\rangle$ の大きさに比して，$V \to \infty$ では 0% の誤差をもたらすだけである．つまり，相対的に無視できる．実際のマクロ系は V が有限の大きさではあるが，V は十分大きいので，やはり誤差は十分小さく相対的に無視できる[21]．このように，一般に，

$$\text{異なる状態における示量変数の平均値の差} \propto V, \tag{2.25}$$

$$\text{個々の状態における示量変数のゆらぎの大きさ} = o(V) \tag{2.26}$$

であることが言え，示量変数のゆらぎは相対的に $o(V)/V \to 0$ のようになり，

---

20) 標準偏差については，確率論や統計学の教科書か，参考文献 [11] を参照せよ．

21) そのような微小な差異を無視することも，物理学で重要な「不要なものを捨てて本質を抽出する」ことの一環である．これを行ってはじめて，美しく，かつ，強力な理論に到達できたのである．

無視できる．

また，温度 T のような示強変数については，その（平均）値は V に依存しないのであった．したがって，2つの異なるマクロ状態における平均値の差も V に依らない．一方，ゆらぎについては（ここではやらないが）$o(V)/V$ であることが示せる．すなわち，

$$\text{異なる状態における示強変数の平均値の差} \\ = \text{2つの状態で決まる } V \text{ に依らない定数}, \tag{2.27}$$

$$\text{示強変数のゆらぎの大きさ} = o(V)/V. \tag{2.28}$$

したがって，示量変数の場合と同様に，ゆらぎは相対的に $o(V)/V \to 0$ のようになり，無視できる[22]．

このように，**マクロ変数の値の変化量が，上記のゆらぎの大きさ程度までなら，変化はゼロと見なしてよい**．その程度の大きさの量のことを，「**マクロに見て無視できる**ほど小さい量」と言うことにする．**熱力学では，示量変数については $o(V)$ の違いを無視し，示強変数については $o(V)/V$ の違いを無視する**[23]．どちらも，マクロに見て無視できるほど小さい量の違いだからだ．「マクロ変数が変化しない」とか「マクロ変数の値が等しい」と言うときも，それは，変化量や差が厳密にゼロであるという意味ではなく，割合で言って $o(V)/V$ 以下であるために**相対的に無視できるという意味**である．

このように，マクロに見て無視できるほど小さい量を無視する結果，特に必要（または興味）がある場合を除き，マクロ変数の値はその平均値に等しいと思ってよくなる．そこで，**平均値であっても，特に必要がある場合を除き，$\langle\ \rangle$ を省いて単に N とか T と書く**ことにする．

なお，以上のようなことは，入門的な熱力学の教科書には書かないのが普通なのだが，マクロ系の物理学としての熱力学をできるだけ正しく理解してもらう，という本書の目的には必須なので説明した．

---

22) ♠ 自然科学であるから，実際の実験操作との対応を考えてみると，たとえば普通の温度計で大きな系の温度を測ったら，それは温度計を当てた付近の温度だけを測っているから，いくら V を大きくしてもゆらぐ．だから，$V \to \infty$ で示強変数がゆらがなくなるという理論的な結論は，実は**系全体にわたる空間平均をとればゆらがないと言っている**に過ぎない．理論をあまり額面どおりに受け取ってはいけない．

23) ♠ これは物理的には，**表面の効果などを無視する**ことにもなっている．また O や o の記号の意味からわかるように，$V \to \infty$ **における漸近的振舞いを見る**，と言うこともできる．

♠ **補足**：ゆらぎの物理

本書ではこれ以上深入りしないが，ゆらぎは，それはそれで大変面白いものである．たとえば δN について言えば，その大きさが，割合で言って，$\propto V^{-1}$ ではなく，$\propto V^{-1/2}$ という微妙な大きさ（$\propto V^{-1}$ よりはるかに大きい！）になっているので，測ろうと思えば比較的容易に測れるし，実は，非平衡現象を論ずるときに本質的な役割を果たす．機会があったら，ぜひ勉強して欲しい．

2.9 ♠U が相加的になる理由

複合系の U を，ミクロ系の物理学のエネルギーの表式を使って書き下すと，たとえば次のような形をしているはずである：

$$U = \sum_i U^{(i)} + \sum_i \sum_{j(\neq i)} U_{\rm int}^{(ij)}. \tag{2.29}$$

ここで，$U_{\rm int}^{(ij)}$ は，部分系 i と部分系 j の間の**相互作用エネルギー** (interaction energy) であり，部分系 i の中の粒子 α と，部分系 j の中の粒子 β の間の，ミクロな 2 粒子間[24]相互作用エネルギー $v_{\rm int}^{\alpha\beta}$ の総和である：

$$U_{\rm int}^{(ij)} = \sum_{\alpha\in i} \sum_{\beta\in j} v_{\rm int}^{\alpha\beta}. \tag{2.30}$$

この表式からわかるように，U が相加的になるためには，$U_{\rm int}^{(ij)}$ が $U^{(i)}$ に比べて無視できるほど小さい必要がある．そのようになるかどうかは，$v_{\rm int}^{\alpha\beta}$ が粒子間距離 r の関数として r の大きいところでどのように振る舞うかが影響する[25]．

一般に，$v_{\rm int}^{\alpha\beta}$ が，r を増すとある距離から急激に（典型的には指数関数的に）小さくなるとき，$v_{\rm int}^{\alpha\beta}$ による力は**短距離力** (short-range force) であると言うことが多い（ただし脚注 27 参照）．たとえば，$v_{\rm int}^{\alpha\beta}$ が r の大きいところで

$$v_{\rm int}^{\alpha\beta} \sim \frac{\exp[-r/r_{\rm int}]}{r} \tag{2.31}$$

のように振る舞う場合，r を増していくと，$r \simeq r_{\rm int}$ を過ぎたあたりから急激

---

24) 簡単のため 3 粒子以上の間のミクロな相互作用はないとする．

25) r の小さいところでは，排他率や不確定性などの量子論の効果が（たとえば参考文献 [11] の 5.11 節に書いたような形で）効いたり，$v_{\rm int}^{\alpha\beta}$ が斥力になったりする．これらの効果により，$U^{(i)}$ には下限があり，そのために物質は安定に存在する．

に小さくなるので，これは短距離力である．そして，この境目の距離 $r_{\rm int}$ を相互作用の**到達距離** (range) と呼ぶ．それに対して，いくら距離が離れても徐々に小さくなるだけの，いわば $r_{\rm int} = \infty$ の相互作用を[26]，**長距離力** (long-range force) と呼ぶ．たとえば，クーロン力とか万有引力とか双極子相互作用では，相互作用のポテンシャルが

$$v_{\rm int}^{\alpha\beta} \sim 1/r^{\nu} \quad (\nu > 0) \tag{2.32}$$

のように，いくら r を増してもゆっくりと（r の逆冪で）小さくなっていくだけなので，長距離力である．

もしも $v_{\rm int}^{\alpha\beta}$ が短距離力であれば，次のようになる．部分系 i と部分系 j が接触している面積を A とすると，$U_{\rm int}^{(ij)}$ に寄与するのは，$Ar_{\rm int}$ 程度の体積内の粒子だけである．一方，$U^{(i)}$ に寄与するのは，部分系 i の体積 $V^{(i)}$ 内の粒子である．両者の比をとると，

$$\left|\frac{U_{\rm int}^{(ij)}}{U^{(i)}}\right| \sim \frac{U_{\rm int}^{(ij)}\text{ に寄与する粒子のいる体積}}{U^{(i)}\text{ に寄与する粒子のいる体積}} \sim \frac{Ar_{\rm int}}{V^{(i)}}. \tag{2.33}$$

この比はマクロ系ではゼロと見なせる．なぜなら，$r_{\rm int}$ はミクロな相互作用で決まる距離なので一定でかつミクロな大きさであることに注意すると，たとえば部分系 i が一辺 L の立方体のとき，L を大きくするにつれて，上式 $\sim \dfrac{L^2 r_{\rm int}}{L^3} = \dfrac{r_{\rm int}}{L} \to 0$ となるからだ．したがって，式 (2.29) の右辺の第 2 項を入れようが入れまいが結果は 0%しか違わず，無視してよい．つまり，

$$U = \sum_i U^{(i)} + o(V) \tag{2.34}$$

のように，**U は $O(V)$ の精度で相加的**になっていて，余分な $o(V)$ の項は，2.8 節で述べたように相対的に無視できる．この意味で，**相互作用が短距離力であれば U は相加的になる．**

一方，$v_{\rm int}^{\alpha\beta}$ が長距離力の場合には，U が相加的にならないケースもありうる[27]．たとえば，$\nu = 1$ であるクーロン力や万有引力がまともに効いてしまえばダメである．幸い，クーロン力の場合には，正負の電荷が等量あれば，互いに中和し合って，実効的に式 (2.31) のような形の短距離力になることが多い．万有引力の場合は引力しかないから中和できないのだが，幸い，通常の実

26) たとえば，式 (2.31) で $r_{\rm int} \to \infty$ とすれば，式 (2.32) で $\nu = 1$ とした式になる．

27) 実は，$\nu > 3$ の長距離力ならばまともに効いても大丈夫なことが示せる．このことから，$\nu > 3$ ならば短距離力と呼ぶ流儀もある．

験では，粒子間の力の大きさは，万有引力よりも他の力の方が圧倒的に大きいので，粒子間の万有引力は無視できることが多い[28]（万有引力が主役を演ずるのは，天体の物理などだけである）．また，$\nu = 3$ である双極子間相互作用は，系全体にわたって双極子たちがバラバラな向きを向いていれば，互いに打ち消し合うので結果的に U が相加的になる．このように，たとえ $v_{\rm int}^{\alpha\beta}$ が長距離力であっても，それがまともに効くことはめったにないので，ほとんどの場合に U は相加的と見なせるのである（そうでなくなる場合の例は，15.9.7 項で触れる）．

---

28) 実験室に働く地球による重力については，地球が圧倒的に重いので無視できない場合も多いが，それは系を構成する粒子の間の力ではないので，U の相加性を壊さない．

第3章 熱力学の基本的要請

熱力学の対象になるような任意のマクロ系について，以下で説明する 2 つの**要請** I, II が成立すると仮定する．これらは数学で言えば公理にあたるが，熱力学は自然科学であるから，その要請は，経験と矛盾せず，それを仮定することによって理論が綺麗に構成できて，膨大な実験事実を説明・予言できるものでなければならない．それゆえ，自然科学の要請はしばしば**基本法則**とも呼ばれる．マクロ系に対して，人類が長い間そのような基本法則を探し求めて行き着いたのが，熱力学の要請である．その要請の提示の仕方には 1.3 節で述べたような任意性があるが，本書では，1.3 節の I.A の流儀のメリットを生かした提示の仕方を採用する．

3.1 同じ状態・異なる状態

量子論でもそうであったが[1)]，熱力学でも，まず，その理論では何をもって「同じ状態」とか「異なる状態」と言うのかを，明確化する必要がある．熱力学ではマクロな物理量だけを問題にするので，ミクロな物理量の値だけが違うような 2 つの状態は，ミクロに見ると別の状態だが，マクロに見ると同じ状態と言うべきである．つまり，状態が同じか否かは，ミクロな物理量は見ずに，マクロな物理量だけを（任意の部分系のマクロな物理量を含めてもれなく）見て判別すべきである．このとき，マクロな物理量の値の差は，2.8 節の意味で無視できるほど小さいときは，無視すべきである．そこで，「マクロに見て」同じ状態であるか否かを次のように定義する[2)]：

---

1) ♠ 量子論における正確な定義は，参考文献 [11] の第 2 章を見よ．

2) ♠♠ ただし，16.3 節で述べるように，実はマクロ系の状態にも「混合状態」「混合相」というものがありうるので，そこまで含めるのであれば，少し定義を拡張して，参考文献 [11] の量子論における定義と似たような定義を採用する必要がある．

定義：マクロに見て同じ状態・異なる状態

マクロ系の 2 つの状態について，どんなマクロな物理量の値の差もマクロに見て無視できるほど小さいとき，この 2 つの状態は**マクロに見て同じ状態**であると言う．マクロに見て同じ状態ではない場合，すなわち，2 つの状態における値の差がマクロに見て無視できないようなマクロな物理量が 1 つでもあれば，この 2 つの状態は**マクロに見て異なる状態**であると言う．

この文章の後半は，「どんな○○についても□□である」の否定形が「□□でないような○○がある」だったことを思い出せば理解できるだろう．以下では，誤解のおそれが少ないときには，しばしば「マクロに見て」を省いて単に**同じ状態・異なる状態**と言うことにする．

3.2 平衡状態

2.2 節で述べたように，(平衡系の) 熱力学は平衡状態を対象にする．そこで，「マクロ系は，一時的に非平衡状態になっても，やがては平衡状態へと移行する」という経験事実を要請 I として採用する．その要請は 2 つの小項目 (i), (ii) に分けて述べよう．なお，**静的** (時間変化しない) な**外場** (静電場や重力などの外からかける場(ば)) があるときのことを括弧内に記すが，初学者は外場がないと想定して読んでもよい．

まず，次のことを要請する：要請 I-(i) 系を孤立させて (静的な外場だけはあってもよい) 十分長い時間放置すれば，どんなマクロ変数も時間変化しない特別な状態へと移行する．このときの系の状態を**熱平衡状態** (thermal equilibrium state) と呼ぶ．あるいは，熱力学を論じていることが明白な場合には，単に**平衡状態** (equilibrium state) と呼ぶ．

これは，いまだにミクロ系の物理学から示せてはいない深遠な経験事実である (p.5 脚注 10 参照)．3.1 節で定義したように，マクロ系の状態を区別するのはマクロ変数の値だから，「どんなマクロ変数も時間変化しない」というこ

3) ただし，「変化しない」というのは，2.8 節で述べたように，無視できる程度の大きさのゆらぎや差異の範囲内で，ということである．

とは，「マクロ状態が時間変化しない」ということを意味する[3]．この要請は，「(熱力学の対象になるような) どんな系でも，しばらく孤立させておけばそのような特別な状態に移行する」と言っているわけだ．そして，これを用いて平衡状態を定義している．また，平衡状態におけるマクロ変数の値を，一般に，マクロ変数の**平衡値** (equilibrium value) と呼ぶ．たとえば，

例 3.1 完全な容器に入れた気体をしばらく放置すれば，はじめはどんな状態にあったとしても，やがて，マクロにはまったく変化しない状態に落ち着く．それが平衡状態である．そのときのマクロ変数（たとえば温度・圧力）の値が，この平衡状態におけるそれぞれの平衡値である．■

一般に，どんなマクロ変数も時間変化しない状態を (マクロに見た) **定常状態** (steady state) と呼ぶが，**定常状態は必ずしも平衡状態ではない**．たとえば，

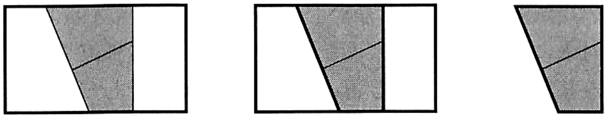
例 3.2 抵抗に電池をつなげてしばらく放置すれば，電流も温度[4]も他のどんなマクロ変数もマクロには時間変化しない定常状態になる．しかし，この抵抗の状態は熱平衡状態ではない．この状態は，抵抗が外部（電池）からエネルギー供給を受け続けるから定常になっているのであって，「孤立させて」という I-(i) の冒頭の条件を満たさないからである（下の問題参照）．■

この例からわかるように，平衡状態は特別な定常状態なのである．それを正しく指定するために，I-(i) の冒頭に「孤立させて」と付けたのである．

問題 3.1 ♠ 例 3.2 において，抵抗も電池も電線もすべて完全な容器に入れた系を考えれば，それは孤立系になる．この孤立系の平衡状態はどんな状態であると考えられるか？

次に，部分系の平衡状態について要請する：要請 I-(ii) もしもある部分系の状態が，その部分系をそのまま孤立させた（ただし静的な外場は同じだけかける）ときの平衡状態とマクロに見て同じ状態にあれば，その部分系の状態も平

4) ジュール熱が周りの環境に定常的に放出され，温度が一定になる（♠♠ この場合の温度の定義が気になる人は 13.6.2 項を見よ）．



(a)　(b)　(c)

図 3.1　太線は完全な壁を表し，細線は（熱を通すとか移動できるなどの）完全でない壁を表す．(a) では，全体系は孤立していて平衡状態にあり，灰色に塗った部分は孤立していない．(b) では，(a) の状態で，白い部分との境界にある壁を完全な壁に変えて，灰色の部分を孤立系にした．(c) では，(a) や (b) から灰色に塗った部分系を切り出して完全な容器に入れて孤立系にした．いずれの場合も，灰色の部分の平衡状態は同じである．

衡状態と呼ぶ（ことにする）．**平衡状態にある系の部分系はどれも**（このように定義された）**平衡状態にある**（と要請する）．

つまり，平衡状態にある系の部分系の状態は，その部分系をそのまま孤立させたときの平衡状態と同じであり，それも平衡状態と呼ぶわけだ．たとえば，図 3.1(a) の系が孤立していて平衡状態にあるとき，白い部分との境界にある壁を (b) のように完全な壁に変えて，灰色の部分を孤立系にしたとする．あるいは (c) のように，(a) や (b) から灰色に塗った部分系をそっくりそのまま切り出して，完全な容器に入れて孤立系にしてもよい．そのとき，灰色の部分の状態は，(a), (b), (c) のどの場合も同じであり，したがってどれもみな平衡状態と呼ぼうというのである．また，この要請の「平衡状態にある系の部分系は…」には孤立系という限定はないので，**平衡状態にある部分系の部分系も平衡状態にある**ことになる．たとえば (a) の灰色の部分の下半分も平衡状態にある．

以上を整理すると次のようになる：

要請 I：平衡状態

(i)　[平衡状態への移行] 系を孤立させて（静的な外場だけはあってもよい）十分長い時間放置すれば，どんなマクロ変数も時間変化しない特別な状態へと移行する．このときの系の状態を**平衡状態** (equilibrium state) と呼ぶ．

(ii)　[部分系の平衡状態] もしもある部分系の状態が，その部分系をそのまま孤立させた（ただし静的な外場は同じだけかける）ときの平衡

状態とマクロに見て同じ状態にあれば，その部分系の状態も平衡状態と呼ぶ．平衡状態にある系の部分系はどれも平衡状態にある．

3.3 エントロピー

要請 II は，熱力学で最も重要で最もわかりにくい量である「エントロピー」というものについての要請である．これは 5 つの小項目 (i)〜(v) に分けて述べよう．まず次のことを要請する：要請 II-(i) 任意の系のそれぞれの平衡状態ごとに実数値[5]が一意的に定まる**エントロピー** (entropy) という量 S が存在する．

そう言われると，「そのエントロピーとは何ですか？」と訊きたくなるのが人情である．しかしエントロピーは，その正体を探れば探るほど，深い物理的意味をいくつも有していることがわかってくる量であって，到底，**一言で説明できるような量ではない**（それゆえに，昔から深遠な量として人々を魅了してきた！）．そこで本書では，徐々にエントロピーの様々な「顔」を明らかにしてゆくことにする．だから，要請 I, II を提示し終えてもまだほとんど「顔」が見えてこないと思うが，本書を読み終える頃にはいろいろとわかるようになっているはずである[6]（待ちきれない人は，3.5.9 項を参照して欲しい）．

3.3.1 様々な平衡状態

要請 II-(ii)〜(v) を説明する前に，その前提を説明しよう．たとえば，ピストンの付いた断熱容器に気体を閉じこめてピストンを押すと，気体の体積が減少し，（しばらくすると）ピストンを押す前とは違った（圧力の高い）平衡状態になる．また，仕切り板で二分された容器の片側に気体を入れておいて仕切り板をはずすと，気体は全体に拡がり，仕切り板をはずす前とは違った平衡状態になる．また，普通の絶縁体（誘電体）に静電場をかけると，電気分極（誘電分極）が生じ，電場をかける前とは違った（電気分極がある）平衡状態にな

---

5) 理論的に美しい単位系を採用すると，S は単位のない（無次元の）数になる．実際に使われる単位については 5.2 節で述べる．どんな単位系でも理論の内容自体は変わらないので，ここでは美しさを優先した書き方にした．

6) ♠ これは，数学で，公理だけ見ていてもその数学がどんなに深い内容を持っているかわからないのと同様である．

る．また，絶縁体を温めると，温める前とは違った（温度の高い）平衡状態になる．

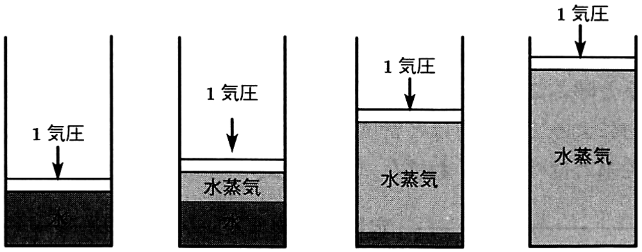
これらの例の「ピストンを押す」「仕切り板をはずす」「静電場をかける」「温める」のように，系に何か（マクロに）働きかけることを**操作** (operation) と呼ぼう．同じ「ピストンを押す」という操作でも押す量が違えば異なる操作だし，同じ「静電場をかける」という操作でも静電場の向きや大きさが違えば異なる操作である．

系に操作を行うと，上の例のように，一般には操作の前とは異なる平衡状態が実現される．したがって，はじめ何らかの平衡状態にあった系に様々な操作を行ってゆくと，様々な平衡状態を得ることができる．このことを，操作によって様々な平衡状態の間を移り変わる，あるいは**遷移** (transition) する，と言う．普通の絶縁体は電場をかけなければ分極が現れない（値が 0 に留まる）ことからわかるように，特定の操作をしなければ現れない（そこへと遷移しない）平衡状態もある．したがって，遷移しうる平衡状態の範囲は，どんな操作を行うかに依存する．

はじめ何らかの平衡状態にあった絶縁体について，A さんが行う操作の範囲（種類や大小）を適当に決めたとしよう．たとえば，「温める」「圧縮する」という操作をすると決めたとしよう．そうすると，「温める」「圧縮する」だけでなく（実際に自分が行うかどうかは別として）冷やすとか，引き延ばす（圧縮の反対）とか，温めながら圧縮するなどの操作も含んだ，適当な一群の操作たちと，それらによって移り変わる状態たちに対して，以下で述べる要請 II-(ii)〜(v) が成立する．

一方，B さんは，同じ絶縁体について，「温める」「圧縮する」に加えて「静電場をかける」という操作もするとしよう．そうすると，A さんのときの一群の操作に加えて，冷やしながら静電場をかけるなどの操作も含んだ，もっと広い一群の操作たちと，それらによって移り変わる状態たちに対して，やはり以下で述べる要請 II-(ii)〜(v) が成立する．このとき，B さんのケースの方が，A さんのケースよりも，すぐ下で説明する「基本関係式」の変数の数が増える．そして，A さんのケースは，B さんのケースの特殊な場合（増えた変数の値を 0 に固定した場合）と見なせる．

このように，系に対して行う操作の範囲を決めたとき，それらの操作を含む適当な一群の操作たちと，それらによって移り変わる平衡状態たちについて，以下で説明する要請 II-(ii)〜(v) を要請する．



(i)　(ii)　(iii)　(iv)

図 3.2 純粋な水をシリンダーに入れ，一定（1 気圧）の圧力をかけたままゆっくりと熱すると，(i)→(ii)→(iii)→(iv) のように変化してゆく．

3.3.2 単純系に対する要請

マクロ系は，一般には様々な内部束縛が課された複雑な系であるが，熱力学ではそれを**単純系** (simple system) という単純な系たちに分割して考える．単純系というのは，外場がないときには，内部束縛がない系のことである．

そうすると，外場のない単純系の平衡状態は，外場や内部束縛により強制的に不均一にされることはないから，空間的に均一になると期待したくなるが，必ずしもそうではない．たとえば図 3.2 のように，水より成る単純系に 1 気圧の圧力をかけたままゆっくりと加熱して温度を上げてゆく実験を考える．図の (i) のように液体の水であった系を温めてゆくと，100℃ に達したところで図の (ii) のように水蒸気（気体の水）ができはじめ，さらに熱を加え続けると (iii) のように液体の水が減って水蒸気が増えてゆき，やがて (iv) のようにすべてが水蒸気になる．この場合，(ii) や (iii) では不均一な平衡状態が**自発的**に現れている．「自発的」とはどういうことかというと，この図では見やすいようにわずかな重力があるとして水の方が下に来るように描いたが，重力がなくても水と水蒸気が共存する不均一な平衡状態（水が上でも下でもどちらも平衡状態[7]）が勝手に出現するということである．わずかな重力は，その不均一な平衡状態において水と水蒸気のどちらが下に来るかという，不均一の空間的配置を決めているだけであり，重力が不均一を生じさせたわけではない．

7) ♠ 水滴があちこちに付着した状態は，十分長い時間待てば，水滴が合体して水と水蒸気がそれぞれ 1 つずつの領域を占めるようになる．それが平衡状態である．もっとも，合体前の状態も平衡状態と見なしてしまっても（2.8 節で述べた精度の議論では）実用的には問題ない．

また，この例のように，内部束縛がない系に外場がかかっている場合でも，その外場によって平衡状態に生ずる不均一が無視できるほど小さいときは，やはり単純系と呼ぶことにする．上下方向に細長い容器に入った重い気体の場合には，重力によって下の方ほど密度が高い不均一な平衡状態になるが，そういう系は単純系とは呼ばないわけだ（その理由は 3.5.8 項）．まとめると，

> **定義**：単純系
>
> 内部束縛がなく，外場はかかっていないかもしくは外場がかかっていてもそれによって平衡状態に生ずる空間的な不均一が無視できるほど小さいような系を，**単純系** (simple system) と呼ぶ．

初学者は，外場もなく自発的に生じる不均一もない場合だけを想定して読み進んでもよい．そうすれば，単純系とは単に内部束縛のない系のことになり，しかもその平衡状態は均一になるので，わかりやすいだろう．

さて，単純系について，どれだけの変数の値を指定すれば S の値が定まるかを規定する：要請 II-(ii) 単純系の S は，エネルギー U を含むいくつかの相加変数の組 $U, X_1, ..., X_t$ の関数である：

$$S = S(U, X_1, \cdots, X_t) \qquad (\text{単純系}). \tag{3.1}$$

両辺で同じ文字 S を使っているが，1.5 節で述べたように，左辺は S の値を表し，右辺はそれを $U, X_1, \cdots, X_t$ の関数として与える関数を表している．

おいおいわかるように，この関係式は系の熱力学的性質を決定する基本的な関係式になっている．そのため，（エントロピー表示の）**基本関係式** (fundamental relation) と呼ばれる．また，その引数である $U, X_1, \cdots, X_t$ を，**エントロピーの自然な変数** (natural variables of entropy) と呼ぶ．その理由は，12 章で説明するように，**S を別の変数の関数として表しても基本関係式にはならず**，$U, X_1, \cdots, X_t$ が S にとって特別の変数だからである．特に，$U, X_1, \cdots, X_t$ が**どれも相加変数であること**を忘れないで欲しい．

さらに，単純系の部分系はやはり単純系であることは明らかだが，その基本関係式についてシンプルな要請をする：要請 II-(ii) つづき 単純系の部分系は，元の単純系と同じ基本関係式を持つ．

式で書くと，単純系の任意の部分系 i について，その部分系の $S^{(i)}$ と $U^{(i)}$, $X_1^{(i)}, ..., X_t^{(i)}$ の間に式 (3.1) と同じ関数関係

$$S^{(i)} = S(U^{(i)}, X_1^{(i)}, ..., X_t^{(i)}) \qquad (\text{単純系の任意の部分系}) \qquad (3.2)$$

がある（つまり，右辺の関数形に，部分系ごとに異なりうることを示す添え字 (i) が不要で，引数の種類も数も関数形も式 (3.1) と同じ）という主張である．これは，平衡状態が均一ならば自明だが，不均一な場合でも成り立つと要請している[8]．部分系の平衡状態が不均一でも構わない．

次に，基本関係式が良好な解析的性質を持つことを要請する：要請 II–(iii)
基本関係式 (3.1) は，連続的微分可能であり[9]，特に U についての偏微分係数は，正で（U が物理的に許される範囲のすべての値をとりうるならば）下限は 0 で上限はない．

1.4 節で説明したように，下限は，最小値とは異なり実際にその値をとれるとは限らない．この場合も，「微係数は正」と言っているのだから 0 には到達できないが，**0 にいくらでも近い値をとりうる**ということである．

例 3.3　要請 II–(iii) を満たすとても簡単な（実在するかどうかは不明だが）単純系の例は，エントロピーの自然な変数がエネルギー U (> 0)，体積 V，物質量 N で，基本関係式が，

$$S = K(UVN)^{1/3}. \qquad (3.3)$$

ただし K は正の定数である．この関数のグラフを図 3.3 に示す．■

3.3.3　均一な平衡状態に対する要請

さて，上の要請により，単純系においては，$(t+1)$ 個の相加変数 $U, X_1, \cdots, X_t$ の値を定めれば，S の値が一意的に決まる．だからと言って，必ずしも平衡状態が（マクロに見て）一意的に定まるとは限らない．

たとえば，もしも宇宙船の中のように重力が無視できれば，図 3.2 (ii), (iii)

8)　♠ 不均一でも，どの部分も同じ物質でできていれば「その物質の基本関係式」だから，わかりやすいと思う．混合物の場合が気になる人は，3.5.3 項の最後の段落を見よ．

9)　♠♠ 実は，連続的微分可能性は仮定しなくても本書の熱力学の体系はほとんど成り立つ（次章以降の議論の微係数を必要に応じて左右の微係数に読み替えればよい）．しかし，もしもこの仮定が成り立たない物質があったとしたら非常に特異な性質を持つことになるし，実際の物理系でそのような例を筆者は知らない（p.101 の補足参照）ので，本書では仮定することにした．なお，文献 [7] では連続的微分可能性を証明しているが，本書とは公理系が異なる．

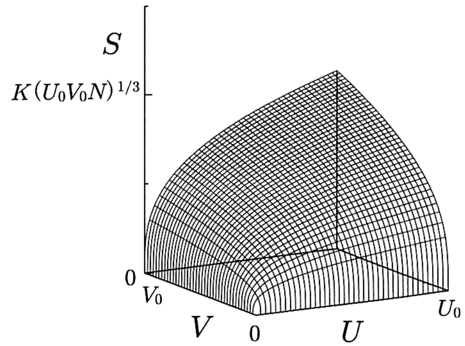


図 3.3　式 (3.3) で与えられる S を，U, V の関数としてプロットしたグラフ．ただし，U_0, V_0 は，適当な基準の状態における U, V の値である．

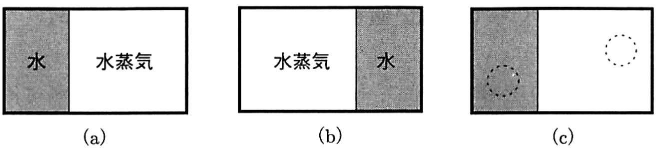


図 3.4　仕切りのない容器の中で，（液体の）水と水蒸気が共存する平衡状態．重力は無視できるとしている．(a), (b) のどちらも U, V, N が同じ値を持つ平衡状態である．いずれの場合も，(c) に描いたような球状の部分系の状態について，要請 II-(iv) が成り立つ．

のような水と水蒸気が共存する平衡状態では，水と水蒸気がそれぞれ容器のどのあたりに居るかは，（この場合の $U, X_1, \cdots, X_t$ である）U, V, N だけ指定しても，図 3.4 (a), (b) のように定まらない（詳しくは 15 章）．しかし，いずれの場合も，(c) のように任意の球状[10]の部分系に着目したとき，その部分系の状態が空間的に均一であれば，その状態は，その部分系の U, V, N の値と一対一に対応すると要請する[11]．たとえば，水の部分にある球状部分系は，水蒸

10)　わざわざ形状を指定しているのは，形状が異なれば，それだけでマクロに見て異なる状態になってしまうからである．具体的な形状は立方体でもなんでもよいのだが，極端につぶれたり凸凹した形状を考えないように，球を指定しておいた．なお，「球状の部分系」というのは，2 次元系では円状の部分系で 1 次元系では線分状の部分系のことである．

11)　♠♠ 実を言うと，熱力学だけ見たときには，その論理構造にはこの要請は必要がない．むしろ，この要請を課したために，要請しない場合に比べて t が増えることがあるというデメリットさえある．しかし，1.3 節で述べたように熱力学が物理学全体を支える主柱の 1 つになっていることを考えるとこのような強い要請をおいた方がよいと思うので，本書

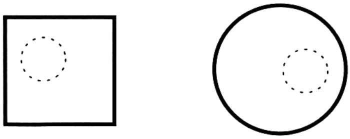


図 3.5 同じ体積の立方体の容器と球形の容器に同じ物質を入れる．どちらも $U, X_1, \cdots, X_t$ の値が同じだとすると，どちらから同じ体積の球状の部分系（点線）を任意の位置から取り出しても，まったく同じ平衡状態にある．

気の部分にある球状部分系よりも，V が同じでも U, N の値が大きいので，球状部分系が水という液体状の平衡状態であるか，それとも水蒸気という気体状の平衡状態であるかが，その部分系の U, V, N の値と対応するということである：要請 II-(iv) 平衡状態にある系の中の任意の球状の部分系に着目したとき，その部分系の状態が空間的に均一であれば，その状態は，その部分系のエントロピーの自然な変数の値と一対一に対応する．

このことから，均一な平衡状態では，容器の形状の違いはまったく重要でないことがわかる．たとえば，図 3.5 のように，体積 V の立方体の容器に物質が入っていて，それと同じ体積 V の球形の容器にも同じ物質が入っていて，それぞれ均一な平衡状態にあるとする．どちらも $U, V, \cdots, X_t$ の値が同じだとすると，どちらから同じ体積（νV とする）の球状の部分系を任意の位置から取り出してみても，（その部分系のエントロピーの自然な変数の値はどちらも $\nu U, \nu V, \cdots, \nu X_t$ だから）まったく同じ平衡状態にある．したがって，容器の形状の違い以外は，まったく同じ状態にあると言ってよい．そこで以下では，特に断らない限りは，**均一な平衡状態が「同じ」だとか「異なる」とか「一意的に定まる」とか言うとき，容器の形状（つまり物質が広がっている範囲の形状）の違いは（体積さえ同じなら）問題にしない**ことにする．

さて，平衡状態が定まればすべてのマクロ変数の値が定まるのだから，**均一な平衡状態では，エントロピーの自然な変数の値だけ指定すれば，残りのマクロ変数の値もすべて定まる**ことになる．おいおい説明するように，温度や圧力などの変数は，このような著しい特徴を一般には持たない．**エントロピーの自然な変数は，熱力学のなかで特別な地位を占める変数**なのである．

では要請しておくことにした．

例 3.4　内部に仕切りを持たない容器に入れた気体の平衡状態は，重力が無視できれば均一で，U, V, N の値を定めれば一意的に定まる．つまり，温度 T や圧力 P はもちろん，任意に部分系に分割して考えたときの $U^{(i)}, V^{(i)}, N^{(i)}$, $T^{(i)}, P^{(i)}$ などの値も（均一だから当たり前だが）すべて一意的に定まる．この場合，$t = 2$ で，$X_1 = V$, $X_2 = N$ である．■

例 3.5　完全な容器に 2 種類の気体 A, B（それぞれの物質量 $N_{\rm A}, N_{\rm B}$）を入れてしばらく放置すれば，やがて，マクロには変化しない状態に落ち着く（要請 I-(i)）．それが平衡状態である．それは，重力が無視できれば均一で，U, V, $N_{\rm A}, N_{\rm B}$ の値だけを定めれば一意的に定まる（要請 II-(iv)）．つまり，温度や圧力などの残りのマクロ変数の値もすべて一意的に定まる．この場合，$t = 3$ で，$X_1 = V$, $X_2 = N_{\rm A}$, $X_3 = N_{\rm B}$ である．■

物理学者や化学者の経験によると，エントロピーの自然な変数の数 $t+1$ は，ミクロ系の物理学で必要な変数の数（たとえば 10^{24}）よりも圧倒的に少ない．たとえば上の 2 つの例では，それぞれ $t = 2, 3$ であった．しかも，物質の量を（物質の種類を変えずに）増やした場合，ミクロ系の物理学では必要な変数の数が物質量に比例して増えてしまうのに，熱力学では t はまったく変わらない[12)]．このように，**個数が物質量に無関係な，少数個の変数の組で，均一な平衡状態が一意的に指定できてしまう**，というのが熱力学の核心の 1 つである．

では，平衡状態が均一になるかどうかはどうやってわかるかというと，要請 II をすべて使えば判定できることが本書を読み進むうちにわかる．つまり，きちんと解析すれば平衡状態が不均一になるときにはそれとわかるから，**まずは単純系の平衡状態は均一だと思って計算を始めることを勧める**．それで矛盾が出なければ，本当に均一であるか，または均一・不均一に無関係な量を計算したということになるので，問題ない．**矛盾が出たときだけ不均一を考慮すればよい**（それでは満足できない読者は p.84 補足）．以下の議論でも，特に断らない限り，単純系の平衡状態は均一だとして議論する．

一般に，系が孤立していれば（非平衡状態であっても）値が変わらないよう

12)　このことが要請 II-(ii) の文言のどこに含まれているかというと，t が $U, X_1, X_2, \cdots$, X_t の値と無関係であることだ．上述の例を見てもわかるように，$U, X_1, X_2, \cdots, X_t$ の値を増減することが物質量を増減することに相当する．

な物理量を**保存量**と呼ぶ．その典型は全エネルギーである．**マクロな物理量の中に相加的な保存量があれば，普通はそれはエントロピーの自然な変数に含まれる**（普通でないケースは下の補足）．なぜなら，孤立系の平衡状態を考えると，保存量の値はずっと変わらないのだから，その値が異なる状態は必ずマクロに見て異なるからだ．ただしもちろん，その保存量の値が同じ状態たちしか考えない（その保存量の値が変わるような操作も一切しない）のであれば，エントロピーの自然な変数からはずして単なる定数だと見なすこともできる．

なお，ある始状態から出発して平衡状態に達するまでの間に，エントロピーの自然な変数の一部が（非平衡状態でも定義できているとして），時々刻々値を変えることがある．その場合は，下の問題で示すように，**平衡状態と一対一に対応するのは，始状態の相加変数の値ではなく，平衡状態になった後の相加変数の値である**．たとえば，

例 3.6 15.9 節で説明するように，単純な強磁性体（磁石になるような物質）のエントロピーの自然な変数は，$U, V, N, \vec{M}$ である．ただし，$\vec{M}$ は式 (2.10) で定義された全磁化である．この場合，$t = 5$ で，$X_1 = V$，$X_2 = N$，$X_3 = M_x$，$X_4 = M_y$，$X_5 = M_z$ である．普通の実験の状況では，$\vec{M}$ の値は平衡になるまでの間に値が変化しうる[13]．均一な平衡状態と一対一に対応するのは，平衡になる前の（始状態の）$U, V, N, \vec{M}$ ではなく，平衡になった後の $U, V, N, \vec{M}$ の値である．■

問題 3.2 ♠ この例のように，ある相加変数の値が平衡状態に達するまでの間に時々刻々変わる場合には，始状態におけるその相加変数の値が平衡状態と一対一に対応することはありえないことを思考実験で示せ．ヒント：始状態から出発して平衡状態になるまでの過程を A さんが観察していて，途中から B さんも観察を始めることを考えよ．

---

13) ♠ 宇宙空間にポカンと磁性体を浮かせて実験するのであれば，孤立系の全角運動量保存則から $\vec{M}$ が保存されることもある．しかし，普通の実験では，磁性体は机に固定されていたり容器に入っているので，磁性体単独の全角運動量は保存されない．誤解のないように念を押すと，どちらの場合でも熱力学は成立する．ただ，$\vec{M}$ が保存されるかどうかだけが状況によって変わりうる，ということである．

♠♠ **補足**：相加的保存量はすべてエントロピーの自然な変数になるのか？

ミクロ系の物理学で使われるモデルの中には，自由度と同じ個数の（互いに独立であるなどのしかるべき条件を満たす）保存量を持つような特殊なモデル（**可積分系**と呼ばれる）がある．たとえば，古典自由粒子たちが集まった系は可積分系で，i 番目の粒子の運動量の絶対値を p_i としたときに，$\sum_i p_i^2, \sum_i p_i^4, \sum_i p_i^6, \cdots$ はすべて独立な，相加的な保存量である．そのような莫大な数の保存量がすべてエントロピーの自然な変数に含まれるとしたら，自然な変数の数 t は巨大な数になってしまうし，物質量を増すと t も増えてしまうので熱力学と矛盾する．したがって，現実の系は可積分系ではありえないと考えられている．

3.3.4 複合系に対する要請

最後に，複合系について要請する．ただし，3.5.8 項に述べる理由で，**以下では，特に断らない限りは，内部束縛のない系はすべて単純系だとする**．つまり，内部束縛のない（部分）系の内部に外場によって生じる空間的不均一は無視できるケースだけ考える．

まず，次の自明な事実に着目する：**複合系を部分系に分割するときに，すべての部分系が単純系になるように分割することが，いつでもできる**．たとえば図 3.6 のような系では，すべての壁のところで分割してやれば，どの部分系も単純系になる．

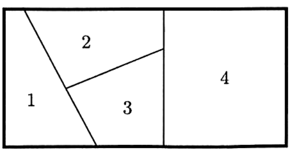


図 3.6 内部に「壁」を持つ系．「壁」のところで分割すれば，部分系 1, 2, 3, 4 はいずれも単純系になる．

そのように単純系に分割して考えると，要請 II-(ii) より，各部分系のエントロピー $S^{(i)}$ はその自然な変数 $U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}$ の関数である：

$$S^{(i)} = S^{(i)}(U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}) \qquad (\text{単純系である部分系 } i). \qquad (3.4)$$

すべての部分系の $U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}$ を並べたものを $\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ と略記しよう：

$$\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i \equiv U^{(1)}, X_1^{(1)}, \cdots, X_{t_1}^{(1)}, U^{(2)}, X_1^{(2)}, \cdots, X_{t_2}^{(2)}, \cdots. \tag{3.5}$$

もしも複合系全体が平衡状態にあれば，どの部分系も平衡状態にあることが要請 I から言えるが，そのときの $\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の値（平衡値）を決定する問題を考える．

一般には，複合系には内部束縛がある．今考えているように部分系がどれも単純系になるようにしてあれば，複合系の内部束縛条件 $C_1, C_2, \cdots$ はすべて，部分系たちの間の束縛条件になり，$\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ に課された条件として表現できる．また，たとえば複合系が孤立していれば，そのエネルギー U $(= \sum_i U^{(i)})$ とか物質量 N $(= \sum_i N^{(i)})$ のような保存量は，最初に与えた値に固定されるので，それらもやはり，$\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ に課された条件になる．平衡状態を云々する以前に，そのような与えられた条件だけで $\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の値の一部は固定されてしまうが，すべてを決定するには，平衡状態に特有の何か他の情報が一般には必要である．たとえば，

例 3.7 2.7.2 項の例では，$\{U^{(i)}, V^{(i)}, N^{(i)}\}_i = U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}, U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)}$ であるが，C_1 は $N^{(1)}, N^{(2)}$ で，C_2 は $V^{(1)}, V^{(2)}$ で表現できた．その結果，たとえば図 2.3(b) のケースでは，C_1 を表す式 (2.16) と C_2 を表す式 (2.18) とが，$\{U^{(i)}, V^{(i)}, N^{(i)}\}_i$ に課された．したがって，$U = U^{(1)} + U^{(2)}$, $V = V^{(1)} + V^{(2)}$, $N = N^{(1)} + N^{(2)}$ の値を式 (2.12) で与えれば，全部で 5 本の式が 6 つの変数 $U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}, U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)}$ に課されることになる．これだけでは，これらの変数の平衡値をすべて決定するには，式が 1 本足りない．■

そこで最後の要請の登場となる．$S^{(i)}$ をすべての部分系について足しあげたものを $\widehat{S}$ と記そう：

$$\widehat{S} \equiv \sum_i S^{(i)}(U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}). \tag{3.6}$$

これは $\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の関数である．内部束縛などの与えられた条件を満たす範囲内で，$\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の値を様々に変えてみると，$\widehat{S}$ の値も様々に変わる．それについて，**エントロピー最大の原理** (entropy maximum principle) と呼ばれる次の要請をする：II-(v) 与えられた条件の下で，すべての単純系が平衡状態にあって，かつ $\widehat{S}$ が最大になるときに，そしてそ

の場合に限り，複合系は平衡状態にある．そのときの複合系のエントロピーは，$\widehat{S}$ の最大値に等しい．

つまり，与えられた条件の下で許される範囲で $\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の値を様々に変えてみたときに，

$$\text{複合系の } S = \max_{\text{許される範囲の } \{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots\}_i} \widehat{S}(\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i) \quad (3.7)$$

であり，最大値を与える $\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の値が $\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の平衡値になる，という要請である．次節以降で説明するように，この要請により，複合系の，与えられた条件の下で達成される平衡状態が，通常の目的には十分な程度に決定できる．

まとめると，要請 II は次のようになる：

要請 II：エントロピー

(i) [エントロピーの存在] 任意の系の様々な平衡状態のそれぞれについて，実数値が一意的に定まる**エントロピー** (entropy) という量 S が存在する．

さらに，系に対して行う操作の範囲を決めたとき，それらの操作を含む適当な一群の操作たちと，それらによって移り変わる平衡状態たちについて，以下が成り立つ．

(ii) [単純系のエントロピー] 単純系の S は，エネルギー U を含むいくつかの相加変数の組 $U, X_1, ..., X_t$ の関数である：

$$S = S(U, X_1, \cdots, X_t) \qquad (\text{単純系}). \qquad (3.8)$$

これを（エントロピー表示の）**基本関係式** (fundamental relation) と呼び，$U, X_1, \cdots, X_t$ を**エントロピーの自然な変数** (natural variables of entropy) と呼ぶ．単純系の部分系は，元の単純系と同じ基本関係式を持つ．

(iii) [基本関係式の解析的性質] 基本関係式 (3.8) は，連続的微分可能であり，特に U についての偏微分係数は，正で（U が物理的に許される範囲のすべての値をとりうるならば）下限は 0 で上限はない．

(iv) [均一な平衡状態] 平衡状態にある系の中の任意の球状の部分系に着目したき，その部分系の状態が空間的に均一であれば，その状態は，その部分系のエントロピーの自然な変数の値と一対一に対応する．

(v) [エントロピー最大の原理] 単純系 i $(=1,2,\cdots)$ の基本関係式を $S^{(i)} = S^{(i)}(U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)})$ とするとき，これらの単純系の複合系は，与えられた条件の下で，すべての単純系が平衡状態にあって，かつ

$$\widehat{S} \equiv \sum_i S^{(i)}(U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}) \tag{3.9}$$

が最大になるときに，そしてその場合に限り，平衡状態にある．そのときの複合系のエントロピーは，$\widehat{S}$ の最大値に等しい．

後に 5.6 節で，要請 I, II の他にもう 1 つ付加的な仮説を紹介する．しかし，その付加的な仮説がなくても熱力学は強力な理論として成立するので，**要請 I, II が熱力学の基本的な要請（基本法則）である**[14)]．次章以降で，この 2 つの要請から何が結論できるかを詳しく調べてゆく（これはちょうど，数学で，少数の公理から数多くの定理を導いて無数の問題を解いてゆくのと同様である）．読者は，この 2 つの要請が導く広大な世界に驚くに違いない．

3.4 簡単な具体例

要請 II-(v) を，2.7.2 項の複合系に適用してみよう．ここでやってみることは，**全系（複合系）の U, V, N と内部束縛条件が与えられたときに，図 2.3 の (a), (b) それぞれの場合にどのような平衡状態が実現されるかを見いだす**ことである．

要請 II-(v) を適用するために，この複合系を単純系に分割して考える．(a), (b) いずれの場合も，仕切を境にして 2 つの部分系 1, 2 に分けて考えれば，部分系がすべて単純系になる．したがって，部分系が平衡状態にあるときのエントロピー $S^{(i)}$ $(i = 1, 2)$ は，$U^{(i)}, V^{(i)}, N^{(i)}$ の関数として一意的に定まる：

14) 後の章で示すように，これらの要請から，いわゆる「熱力学第一法則」も「熱力学第二法則」も導かれる．

$$S^{(i)} = S^{(i)}(U^{(i)}, V^{(i)}, N^{(i)}). \tag{3.10}$$

これを足しあげたものが $\widehat{S}$ である：

$$\widehat{S} \equiv S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)}). \tag{3.11}$$

これは $U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}, U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)}$ の関数であるが，これらの変数は全系（複合系）の U, V, N と，

$$U = U^{(1)} + U^{(2)},\ V = V^{(1)} + V^{(2)},\ N = N^{(1)} + N^{(2)} \tag{3.12}$$

のように関係しているので，$\widehat{S}$ は $U, V, N, U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}$ の関数としても表せる：

$$\widehat{S} = \widehat{S}(U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}, U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)}) = \widehat{S}(U, V, N, U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}). \tag{3.13}$$

例によって，中辺と右辺は関数形が異なるが，同じ記号 $\widehat{S}(\ )$ を用いた．

要請 II-(v) によれば，この複合系の平衡状態は，与えられた条件（U, V, N と内部束縛と式 (3.12)）の下で，$\widehat{S}$ が最大になるような $\{U^{(i)}, V^{(i)}, N^{(i)}\}_i$ の値を持った状態である．得られた $\widehat{S}$ の最大値

$$S \equiv \max_{\text{許される範囲の } \{U^{(i)},\, V^{(i)},\, N^{(i)}\}_i} \widehat{S} \tag{3.14}$$

が，この複合系（が平衡状態にあるとき）のエントロピー S であり，それを与える $\{U^{(i)}, V^{(i)}, N^{(i)}\}_i$ の値が，この複合系（が平衡状態にあるとき）の $\{U^{(i)}, V^{(i)}, N^{(i)}\}_i$ の値（平衡値）である．

与えられた条件のうち，(a), (b) で異なるのは内部束縛だけであり，(a) では C_1，(b) では C_1, C_2 であった．この束縛の違いにより，**動かせる $\boldsymbol{U^{(i)}}$, $\boldsymbol{V^{(i)}}$, $\boldsymbol{N^{(i)}}$ の範囲が，(a) と (b) とで異なる**．このために，S や $U^{(i)}, V^{(i)}$, $N^{(i)}$ の平衡値も，したがって平衡状態も，(a) と (b) とで異なることになる．いずれの場合も，以下の結果からわかるように（また 3.5.5 項で説明するように）**複合系の $\boldsymbol{S}$ の値は，$\boldsymbol{U, V, N}$ と内部束縛の関数として一意的に決まる**．すなわち，S は，(a) では U, V, N と C_1 の関数 $S = S(U, V, N; C_1)$ で，(b) では U, V, N と C_1, C_2 の関数 $S = S(U, V, N; C_1, C_2)$ になる．

束縛条件である C_1 や C_2 の関数というのは意味がわかりにくいかもしれないが，2.7.2 項で説明したようにこれらを相加変数で表現しておけば，単に，それらの相加変数の関数になっているという意味である．たとえば，C_2

を，$V^{(1)}$ の値を（あらかじめ与えられた値に）与えることによって（たとえば $V^{(1)} = 0.6\,\mathrm{m}^3$ のように）表現すると，「S の値は，U, V, N だけでなく，$V^{(1)}$ の値にも依存する」という意味である[15)]．

具体的に計算するために，容器に入れた物質が，p.53 例 3.3 のようなものだとしよう．単純系である各部分系の平衡状態は均一だとすると[16)]，要請 II-(iv) より，$U^{(i)}, V^{(i)}, N^{(i)}$ の平衡値さえ求めれば，部分系 i の平衡状態を完全に求めたことになる．そうやって**すべての部分系の平衡状態を完全に求めれば，複合系の平衡状態も完全に求まったことになる**．複合系は，単にその部分系たちがくっついているだけだからだ．

簡単のため，C_1 は

$$N^{(1)} = N/2 \quad (\text{ゆえに } N^{(2)} = N/2) \tag{3.15}$$

であるとして，式 (3.3) を式 (3.11) の右辺に代入すると，

$$\widehat{S} = K \left(\frac{N}{2}\right)^{1/3} \left[\left(U^{(1)} V^{(1)}\right)^{1/3} + \left(U^{(2)} V^{(2)}\right)^{1/3} \right]. \tag{3.16}$$

これが式 (3.12) を満たす範囲で最大になる条件を見つけるために，式 (3.12) を代入して $U^{(2)}, V^{(2)}$ を消去すると，

$$\widehat{S} = K \left(\frac{N}{2}\right)^{1/3} \left[\left(U^{(1)} V^{(1)}\right)^{1/3} + \left((U - U^{(1)})(V - V^{(1)})\right)^{1/3} \right]. \tag{3.17}$$

これのグラフは図 3.7 のようになる．図 3.3 (p.54) の**個々の単純系のエントロピーのグラフとは違って，最大値を持つようになっている**ことに注目して欲しい．だからこそ，$\widehat{S}$ の最大値を議論することに意味があるのだ．

ここから先の計算は，(a), (b) で異なる．まず (b) の場合は，C_2 が課されていて $V^{(1)}$ の値が固定されているから，

$$S(U, V, N; C_1, C_2) = \max_{U^{(1)}} \widehat{S} \tag{3.18}$$

が，この複合系が平衡状態にあるときのエントロピー S であり，それを与える $U^{(1)}$ の値が，$U^{(1)}$ の平衡値である．1 つの変数 $U^{(1)}$ だけをふって最大値を求めるのだから，高校で習った 1 変数関数の最大値を求めるやり方で求まる．

---

15) $V^{(2)}$ への依存性については，2.7.2 項で説明したように，V と $V^{(1)}$ の値を与えれば (3.12) より $V^{(2)}$ の値も与えたことになるので，自動的に考慮されている．

16) 3.3.3 項で述べたように，それで矛盾が生じなければ問題ないし，必要なら p.84 の補足に述べたように確認できる．

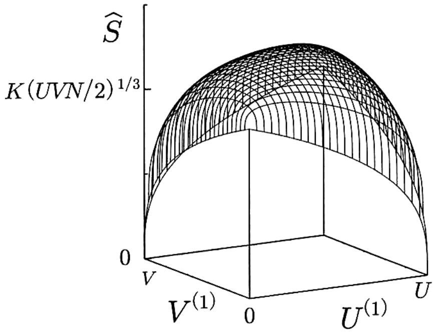


図 3.7 式 (3.17) で与えられる $\widehat{S}$ を，$U^{(1)}, V^{(1)}$ の関数としてプロットしたグラフ．

すなわち，式 (3.17) を $U^{(1)}$ で偏微分したものを 0 とおいて $U^{(1)}$ の平衡値を求め，その平衡値を式 (3.17) に代入すれば $S = \max_{U^{(1)}} \widehat{S}$ を得る．結果は，

$$S(U,V,N;C_1,C_2) = K\left(\frac{UN}{2}\right)^{1/3}\left[\left(\frac{V^{(1)}}{1+\sqrt{\dfrac{V-V^{(1)}}{V^{(1)}}}}\right)^{1/3} + \left(\frac{V-V^{(1)}}{1+\sqrt{\dfrac{V^{(1)}}{V-V^{(1)}}}}\right)^{1/3}\right], \tag{3.19}$$

$$U^{(1)} = \frac{U}{1+\sqrt{\dfrac{V-V^{(1)}}{V^{(1)}}}}. \tag{3.20}$$

たとえば，C_2 が

$$V^{(1)} = V/3 \quad (\text{ゆえに } V^{(2)} = 2V/3) \tag{3.21}$$

であれば，

$$S(U,V,N;C_1,C_2) = \frac{1+(2\sqrt{2})^{1/3}}{\left(6\left(1+\sqrt{2}\right)\right)^{1/3}} K(UVN)^{1/3}, \tag{3.22}$$

$$U^{(1)} = (\sqrt{2}-1)U \quad \left(\text{ゆえに } U^{(2)} = (2-\sqrt{2})U\right) \tag{3.23}$$

が，平衡状態における $S, U^{(1)}$ の値になる．これは，図 3.7 で言えば，$V^{(1)} = V/3$ という，$U^{(1)}$ 軸に平行な平面上で $\widehat{S}$ の最大値を探したことになる．

一方，(a) の場合は，C_2 が課されていないので，$U^{(1)}$ だけでなく $V^{(1)}$ の値も変わりうるから，

$$S(U,V,N;C_1) = \max_{U^{(1)},V^{(1)}} \widehat{S} \tag{3.24}$$

が，この複合系が平衡状態にあるときのエントロピー S であり，それを与える $U^{(1)},V^{(1)}$ の値が，$U^{(1)},V^{(1)}$ の平衡値である．これらを求めるには，

$$S(U,V,N;C_1) = \max_{U^{(1)},V^{(1)}} \widehat{S} = \max_{V^{(1)}} \left(\max_{U^{(1)}} \widehat{S} \right) = \max_{V^{(1)}} S(U,V,N;C_1,C_2) \tag{3.25}$$

であるから（最後の等式は式 (3.18) を用いた），$V^{(1)}$ を変化させたときの式 (3.19) の右辺の最大値と，それを与える $V^{(1)}$ の値を求めればよい．そのためには，式 (3.19) の右辺を $V^{(1)}$ で偏微分して 0 とおけばいいのだが，それをまともに計算するのは少し面倒だ．そこで落ち着いて眺めてみると，式 (3.19) の右辺は，$x = V^{(1)}$, $X = V$ とおいたときに，

$$f(x) + f(X-x) \tag{3.26}$$

という形をしている．実は，**この形は熱力学で頻繁に出てくる**ので，この機会に扱い方を説明しよう．上式を x で微分したものを 0 とおくと，

$$f'(x) = f'(X-x) \tag{3.27}$$

を得る．次章で示すように，きちんと要請 II の要請を満たすエントロピーの表式から出発したのであれば，$f'(x)$ は x について（1.4 節で説明した意味での）強単調関数になる[17]．したがって，上式を満たすのは，

$$x = X - x \quad \text{すなわち} \quad x = \frac{X}{2} \tag{3.28}$$

のときだけである．つまり，式 (3.19) は

$$V^{(1)} = V/2 \quad (\text{ゆえに } V^{(2)} = V/2) \tag{3.29}$$

のときに最大になり，これを式 (3.19), (3.20) に代入して，

17) 一般には $f'(x)$ が定数（$f(x)$ が x について 1 次式）になることもありうるが，今の場合は明らかにそうではない．

$$S(U,V,N;C_1) = K(UVN)^{1/3} \tag{3.30}$$

$$U^{(1)} = U/2 \quad (\text{ゆえに } U^{(2)} = U/2) \tag{3.31}$$

が，$S, U^{(1)}$ の平衡値 になる．これは，図 3.7 で言えば，$U^{(1)}, V^{(1)}$ に特に制限をおかずに $\widehat{S}$ の最大値を探したことになる．だから，まさしくグラフが一番高くなっている $V^{(1)} = V/2, U^{(1)} = U/2$ という点が得られたのだ．こうして得られた式 (3.29)〜(3.31) は，先に求めた式 (3.21)〜(3.23) とは値が異なる．すなわち，C_2 の有無によって，異なる平衡状態が達成される．

問題 3.3 （重要：本書を理解するために必ず解いて下さい！） この項の議論の内容を，図 2.3 と (3.3) だけを見て，自分のスタイルでくりかえせ．

3.5 要請 II について

3.5.1 平衡状態は一意的に定まるか？

前節の例では，与えられた条件の下で達成される平衡状態が，要請 II から一意的に定まった．このことは一般に言えるのか？　答えは，多くの場合にイエスだが，ときにはノーの場合もある．これらについてはおいおい説明するので，まだ熱力学に不慣れな読者は，とりあえず**与えられた条件から平衡状態が一意的に定まるケースだけを想定して読み進むことを勧める．**

ここでは，すでに熱力学を学んだことがある人や，初学だが気になる人のために，簡単な説明を先取りして書いておく．「与えられた条件」の内容をはっきりさせるために，それは $U, X_1, \cdots, X_t$ の値と内部束縛のことだとする．そうすると，次のことが言える．

まず単純系の場合だが，p.54 図 3.4 (a), (b) の水と水蒸気が共存する平衡状態のように，たまたま平衡状態が均一でない場合には不均一の空間的配置に様々な可能性が生じる．この場合，幸いなことに，15.5 節で示すように，我々が普通に興味を持つ物理量（温度とか圧力とか後述の「熱容量」など）の値は，不均一の空間的配置に依存しないので，**実質的には平衡状態が一意的に定まっている**ようなものである．

次に複合系だが，3.4 節の例でもそうだったし 8 章でも説明するが，**与えられた条件の下で達成される複合系の平衡状態も，多くの場合に，要請 II により（マクロに見て）一意的に決定できる．**そうでないような例外的な場合とい

うのは，具体的には次のようなケースである：(A) 複合系を単純系に分割したときに，たまたまどれかの単純系の平衡状態が均一でなければ，その不均一の空間的配置に様々な可能性が生じる．(B) 8.4 節で例を示すが，どの単純系の平衡状態も均一だとしても，複合系としては平衡状態が一意的には定まらない場合が稀(まれ)にある．

このうち (A) のケースは，上述のように，我々が普通に興味を持つ物理量の値には影響しない．それに対して (B) のケースでは，どの平衡状態が実現されるかによって，温度や圧力も変わりうる．しかし重要なことは，いずれのケースでも（単純系の場合も含めて），要請 II では平衡状態が一意的には定まらない場合というのは，与えられた条件だけでは（それ以外の何らかの条件がない限りは）**実験でも様々な平衡状態が可能になってしまう**ことである．したがって**熱力学は，$U, X_1, \cdots, X_t$ の値と内部束縛だけが与えられたときに生じうる実験結果の予言としては，完全な予言をしている**のである（それ以上の予言をしたら実験と合わない悪い理論になってしまう！）．

3.5.2 基本関係式の求め方

系を構成する単純系たちの基本関係式が知れていれば，$\hat{S}$ の関数形がわかる．そうすれば，上述のように，与えられた条件の下で達成されうる平衡状態に関して，要請 II が完全な予言を与える．したがって，**任意の系が与えられたとき，その部分系を成す単純系の基本関係式が具体的に知れれば，系の熱力学的性質に関する完全な知識を得たことになる**．では，どうやって基本関係式の具体形を（その自然な変数が具体的に何であるかを含めて）知るのか[18)]？

その 1 つの方法は，実験で決定することである．たとえば 13.7 節で述べるような実験を行うことで基本関係式が決定できれば，それを用いて，**まだ実験を行っていないような事柄についてもすべて予言できるようになる**ので，これはとても有用なやり方である．

別の方法としては，ミクロ系の物理学（量子論や古典力学）と統計力学を用いて基本関係式を計算で求めることである．これは，簡単な系を除くと大変に困難な作業であるが，計算がうまく遂行できる場合には，**まだ何も実験が行わ**

18) このように，基本原理以外にも系に特有な情報が必要になるのは，熱力学に限ったことではない．たとえば古典力学では，基本原理は運動方程式（またはラグランジアン）だが，個々の系の運動方程式（ラグランジアン）がどうなるかは，その変数が具体的に何であるかを含めて，別途必要な情報である．

れていないような系についても様々な予言ができることになり，これも非常に有用なやり方である．では，量子論と統計力学さえあればよいのかというと，それはとんでもない．前にも述べたように，量子論で直接にマクロ系の振舞いを予言することは事実上不可能なので，統計力学に仲介してもらって，熱力学の基本関係式を計算できるようにするのが，マクロ系に対して量子論ができる（今のところ）精一杯のことである（それすら計算が遂行できないことは珍しくなく，その場合は実験の助けを借りるしかないのだが）．そして，基本関係式が得られた後も，熱力学を用いなければ，量子論と統計力学だけでは，たとえば 10 章で導く熱機関の最大効率すら計算できないのである．このように，**量子論・統計力学・熱力学の 3 者が揃ってはじめて，マクロ系について様々な予言ができるようになる**のである．

3.5.3 ♠混合物の基本関係式

物質 A だけが容器に入っている単純系の基本関係式が $S_{\mathrm{A}} = S_{\mathrm{A}}(U, V, N_{\mathrm{A}})$ で，別の物質 B だけが容器に入っている単純系の基本関係式が $S_{\mathrm{B}} = S_{\mathrm{B}}(U, V, N_{\mathrm{B}})$ であることがわかっているとする．一方，1 つの容器に物質 A, B が両方とも入っている単純系の基本関係式を $S = S(U, V, N_{\mathrm{A}}, N_{\mathrm{B}})$ とする．このとき，$S_{\mathrm{A}}(U, V, N_{\mathrm{A}})$ と $S_{\mathrm{B}}(U, V, N_{\mathrm{B}})$ の知識だけから $S = S(U, V, N_{\mathrm{A}}, N_{\mathrm{B}})$ はわかるのだろうか？ 答えは，一般にはノーである．

もしも，A, B が決して混じり合わずに，いつも容器の中で分離しているのであれば，それぞれの U, V に添え字 A, B を付けて，単純に $S = S_{\mathrm{A}}(U_{\mathrm{A}}, V_{\mathrm{A}}, N_{\mathrm{A}}) + S_{\mathrm{B}}(U_{\mathrm{B}}, V_{\mathrm{B}}, N_{\mathrm{B}})$ が成り立つのだが，混じり合うことがあれば，こうはいかない．混じり合うことによって，A, B の構成粒子間の相互作用も働くし，たとえ相互作用がなくても，**混合のエントロピー**と呼ばれる寄与があるからだ（実際には相互作用は必ずあるので，2 つの寄与が複雑に絡み合う）．

たとえば，水と油が 1 つの容器に入っている系を考える．我々が普段目にするような温度・圧力では，水と油は分離している（ほとんど溶け合わない）．しかし，別の温度・圧力では，一様に混ざることもある（たとえば，温度を上げて両者が気体になれば，混合気体になる）．だから，水の基本関係式と油の基本関係式を個別に知っていても，この系の基本関係式はわからない．このように，一般には，**混合物の熱力学的性質は，個別の物質の熱力学的性質からはわからない**．ただし気体の場合は，相互作用が小さいので，混合のエントロピーだけ考えてやることにより，近似的に混合物の基本関係式を知ることもで

きるが，それは例外的なケースなのである．

なお，物質 A, B から成る単純系で，A, B が容器の中で分離しているような平衡状態において，A だけから成る部分を取り出して別の容器に移したとする．その A だけから成る単純系の基本関係式 $S = S_{\mathrm{A}}(U, V, N_{\mathrm{A}})$ は，物質 A, B から成る単純系の基本関係式 $S = S(U, V, N_{\mathrm{A}}, N_{\mathrm{B}})$ で（物質 B がないから）$N_{\mathrm{B}} = 0$ とおいたものに等しい．このように，要請 II-(ii) の「単純系の部分系は，元の単純系と同じ基本関係式を持つ」という主張は，異なる物質が空間的に分離している単純系の平衡状態でも矛盾なく成り立つ．

3.5.4 ♠複合系の相加変数の略記についての約束

本書では，一般論を述べるときには，エントロピーの自然な変数（たとえば U, V, N）をしばしば $X_0, X_1, \cdots$ のように略記する（ただし，$X_0 = U$）．これは便利な略記なのだが，異なる物質より成る複合系の場合には，やや注意が要る．といっても，**具体的な問題を解くときにはこのような略記はせずに $\boldsymbol{U}, \boldsymbol{V}, \cdots$ のように書くから以下のことは問題にならない．**だから，これはつまらない注意なのだが，書かないわけにもいくまい．

3.4 節の例では，2 つの単純系に同じ物質を入れたので，エントロピーの自然な変数は同じ U, V, N であった．そのため，U, V, N をそれぞれ X_0, X_1, X_2 と表記すれば，複合系の U, V, N と部分系の $U^{(i)}, V^{(i)}, N^{(i)}$ の関係は，まとめて簡潔に，$X_k = \sum_i X_k^{(i)}$ $(k = 0, 1, 2)$ と表すことができる．しかも，X_k の k の範囲 $k = 0, 1, \cdots, t$ も単純に $t = t_1 = t_2 = 2$ である．

一方，2 つの単純系が異なる物質より成る場合には，少し注意が要る．たとえば，

例 3.8 2 つの単純系 1, 2 を断熱壁を挟んでくっつけた複合系を考える．単純系 1 は気体 A より成り，そのエントロピーの自然な変数は $U^{(1)}, V^{(1)}, N_{\mathrm{A}}^{(1)}$ の 3 変数 $(t_1 = 2)$ とする．単純系 2 は気体 B より成り，そのエントロピーの自然な変数は $U^{(2)}, V^{(2)}, N_{\mathrm{B}}^{(2)}$ の 3 変数 $(t_2 = 2)$ とする．複合系の対応する相加変数は，$U = U^{(1)} + U^{(2)}$, $V = V^{(1)} + V^{(2)}$, $N_{\mathrm{A}} = N_{\mathrm{A}}^{(1)} + N_{\mathrm{A}}^{(2)}$, $N_{\mathrm{B}} = N_{\mathrm{B}}^{(1)} + N_{\mathrm{B}}^{(2)}$ の 4 変数になる（部分系 2 には気体 A はないので $N_{\mathrm{A}}^{(2)} = 0$ であるが，$N_{\mathrm{A}} = N_{\mathrm{A}}^{(1)} + N_{\mathrm{A}}^{(2)}$ はまったく正しい．N_{B} についても同様）．この場合には，単純に $U^{(1)}, V^{(1)}, N_{\mathrm{A}}^{(1)}$ を $X_0^{(1)}, X_1^{(1)}, X_2^{(1)}$ と表記し，$U^{(2)}, V^{(2)}, N_{\mathrm{B}}^{(2)}$ を $X_0^{(2)}$, $X_1^{(2)}, X_2^{(2)}$ と表記したのでは，$X_k = \sum_i X_k^{(i)}$ は $k = 0, 1$ については成り立

つものの，$k = 2$ については右辺が $N_{\mathrm{A}}^{(1)} + N_{\mathrm{B}}^{(2)}$ となってしまい成り立たない．■

もちろん，この例の場合でも，$U^{(i)}, V^{(i)}, N_{\mathrm{A}}^{(i)}, N_{\mathrm{B}}^{(i)}$ を $X_0^{(i)}, X_1^{(i)}, X_2^{(i)}, X_3^{(i)}$ と表記することにすれば，

$$X_k = \sum_i X_k^{(i)} \quad (k = 0, 1, \cdots, t) \tag{3.32}$$

がすべての $k = 0, 1, \cdots, t$ $(t = 3)$ について成り立つようになる．ただし，この場合にはたとえば，単純系2のエントロピーの自然な変数が $X_0^{(2)}, X_1^{(2)}$, $X_3^{(2)}$ というように，下付き添え字の番号が1つ飛んでしまう（$t_2 = 2$ なのに $X_{t_2}^{(2)} = X_3^{(2)}$ となる！）．しかし幸いなことに，そのような問題が生じるのは，N_{A} や N_{B} のように，部分系の間でやり取りできない物理量を表す変数についてだけである．そういう変数は，複合系の $\widehat{S}$ の最大値を求めるときには単なる定数に過ぎないので，式 (3.32) のような和を考えたとしても結局は使わず，実際にはまったく問題が生じない．

そこで本書では，**相加変数を $\boldsymbol{X_0, X_1, \cdots}$ のように略記するときには常に，同じ種類の変数に同じ下付き添え字の番号を割り振り，式 (3.32) が成り立つようにしてあるとする．** 複合系における X_k の k の範囲 $k = 0, 1, \cdots, t$ も，そうして番号を振っていって決めることにする．なお，明らかに

$$t \geq t_i \quad \text{for all } i. \tag{3.33}$$

3.5.5　複合系のエントロピーの値の一意性と不等式

要請 II-(i) により，平衡状態が1つ決まれば，そのエントロピーの値は一意的に定まる．しかし，3.5.1 項で触れたように，与えられた条件だけでは平衡状態が一意的に定まらない場合もときにはある．その場合に，エントロピーの値は一意的に定まるのだろうか？

議論を明確化するために，「与えられた条件」とは，3.5.1 項の議論と同様に，式 (3.32) の $U, X_1, \cdots, X_t$ の値と，全部で b 個の内部束縛 $C_1, \cdots, C_b$ だとする．2.7.1 項で約束したように，$C_1, \cdots, C_b$ はどれも，相加変数の値を固定するか否か（どんな値に固定するか）を表している．そうすると，**平衡状態におけるエントロピーの値は，与えられた条件で一意的に定まる．** これは，系が単純系の場合には要請 II-(ii) そのものだから自明である．複合系の場合に

は，要請 II-(v) により，S の値は与えられた条件の下での関数 $\widehat{S}$ の最大値であるが，1 つの関数の最大値は 1 つしかない．その最大値をとる状態は複数個あるかもしれないが（それが平衡状態が一意的に定まらないケースに相当する），最大値は 1 つだ．したがって，複合系の S の値も一意的に決まる．

ところでこれは，S が $U, X_1, \cdots, X_t$ と $C_1, \cdots, C_b$ の関数だということだ：

$$S = S(U, X_1, \cdots, X_t; C_1, \cdots, C_b) \quad \text{（複合系）}. \tag{3.34}$$

この関数について，要請 II-(v) からただちに次の定理を得る[19)]：

定理 3.1 複合系の S は，どの部分系も単純系になるように任意に分割したときに，その部分系たちのエントロピー $S^{(i)}$ との間で

$$S(U, X_1, \cdots, X_t; C_1, \cdots, C_b) \geq \sum_i S^{(i)}(U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}) \tag{3.35}$$

を満たし，等号は，$\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の値が平衡値を持つとき（平衡状態）に，そしてその場合に限り成立する．ただし，右辺の $\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の値の範囲は，左辺の引数として与えられた $U, X_1, \cdots, X_t; C_1, \cdots, C_b$ の下で，相加性の式 (3.32) を満たすような範囲内とする．

この定理は次章以降でしばしば利用する．

3.5.6 エントロピーと局所平衡エントロピー

$S^{(i)}$ も S も，平衡状態でしか定義されていないことに注意しよう．つまり，**エントロピーは平衡状態でしか定義されていない**．たとえば，式 (3.9) の右辺の和のひとつひとつの項 $S^{(i)}(U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)})$ は，部分系 i が，引数で与えられる $U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}$ の値をもって平衡状態にあるときのエントロピーの値である．つまり，$U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}$ の値には（許される範囲で）何を代入しようが，部分系 i にはそれぞれの値に対応した平衡状態があり，その平衡状態におけるエントロピーの値が $S^{(i)}(U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)})$ である．

ところが，そのように部分系たちの $\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の値を（許される範囲で）勝手に設定したならば，それらはたいていは，複合系全体が平衡

19) ♠$U, X_1, \cdots, X_t$ の値があらかじめ固定されてはいない場合でも，$U, X_1, \cdots, X_t$ の取りうる値のそれぞれについて式 (3.35) が成り立つ．

状態にあるときの平衡値とは異なる（複合系の平衡状態を与えるのは，$\widehat{S}$ を最大にするという特殊な値の $\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ だけだ！）．そのような $\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の値に対しても，式 (3.9) の右辺の和の各項はきちんと定義されているのだから，足した結果である $\widehat{S}$ もきちんと定義できている．このように，$\widehat{S}$ は，複合系としては平衡状態ではないような $\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の値についても定義されているのである．

要するに，$\widehat{S}$ は，系全体（複合系）は平衡状態ではないが各部分系は平衡状態にあるような状態について定義されている．このような，「全系を見ると平衡状態ではないかもしれないが，適当に分割したときの各部分系を見ると（つまり局所的には）平衡状態と見なせるような状態」を，**局所平衡状態** (local equilibrium state) と呼ぶ．このような状態は，実際の実験で現れるとは限らないので[20]，一般には**仮想的な状態** (virtual state) にすぎない．**そのような仮想的な状態についても，$\widehat{S}$ の方は定義できている**わけだ．そして，$\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の値を様々に振って $\widehat{S}$ の最大値を求めることは，いわば，$\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の値を仮想的に変化させてみて $\widehat{S}$ の最大値を求めることになる[21]．

$\widehat{S}$ の呼び名については，S と同じに「エントロピー」と呼んでしまう文献が多いが，本書では混乱を避けるために**局所平衡エントロピー**と呼ぶことにする．この用語を用いて要請 II-(v) を大ざっぱに表現すると次のようになる：

要請 II-(v)（エントロピー最大の原理）**の大ざっぱな表現**

与えられた条件下で局所平衡エントロピーを最大にする状態が平衡状態である．

---

20) もちろん，束縛を自由に追加してよいのならば，そのような状態を実際に作れる．すなわち，$\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ を所望の値に固定する束縛を課したうえで全系が平衡状態になるまで待てば，そのような状態を実現できる．しかし，束縛の追加なしでは難しい．

21) ♠ このような $\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の仮想的な変化を**仮想変位** (virtual displacement) と呼ぶ．この類のことは，物理ではよく行われる．その典型例が解析力学で，ラグランジアン $L(q, \dot{q})$ は，実現しないような仮想的な軌道に対応する $q, \dot{q}$ の値についても定義されている．そして，$q, \dot{q}$ の値をそのような仮想的な値も含めて様々に変化させてみたときに，作用積分が極値を持つような $q, \dot{q}$ が実現する軌道となる．

3.5.7　状態空間

理解を助けるために，上に述べたことを幾何学的に解釈してみよう．一般の場合について説明するが，それがわかりにくく感じる人は，$t=1$ で U, X_1 が U, V の 2 変数であるような場合を想定して読むとよい．

まず，1 つの単純系について，そのエントロピーの自然な変数 $U, X_1, \cdots, X_t$ を座標軸とする（我々の住む 3 次元空間ではない数学的な）空間 $\mathcal{E}$ を考える．座標軸の数，つまりこの空間の次元 $\dim \mathcal{E}$ は，

$$\dim \mathcal{E} = t + 1 \tag{3.36}$$

である．この空間の各々の点は，この単純系の互いに異なる平衡状態に対応するので，この空間のことを単純系の**熱力学的状態空間** (thermodynamical state space)，または単に**状態空間** (state space) と呼ぶ．$\mathcal{E}$ の各々の点について，S の値が 1 つずつ定義されている．つまり，**S は状態空間の上で定義された関数である**と解釈できる．その形状は，もう 1 本の座標軸 S を追加した $(t+2)$ 次元空間で S 軸を上向きにして $S = S(U, X_1, \cdots, X_t)$ のグラフを描くと，次章で述べるように，必ず，背中を丸めたようになっている．その一例が図 3.3 (p.54) である．

次に，複合系について考えよう．例によって単純系たちに分割して考え，すべての単純系のエントロピーの自然な変数を集めた $\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ を座標軸とする（我々の住む 3 次元空間ではない数学的な）空間 $\widehat{\mathcal{E}}$ を考える．座標軸の数，つまりこの空間の次元 $\dim \widehat{\mathcal{E}}$ は，各部分系の状態空間 $\mathcal{E}_i$ の次元の和である：

$$\dim \widehat{\mathcal{E}} = \sum_i \dim \mathcal{E}_i = \sum_i (t_i + 1) \geq \dim \mathcal{E}. \tag{3.37}$$

最後の不等式は，$\mathcal{E}$ が $\widehat{\mathcal{E}}$ の部分空間だからである．$\widehat{\mathcal{E}}$ の各々の点が，3.5.6 項で述べた局所平衡状態である．この空間 $\widehat{\mathcal{E}}$ のことも「状態空間」と呼ぶ文献もあるが，$\mathcal{E}_i$ とは違って，この空間の大部分の点は複合系の平衡状態ではない．そこで本書では，$\widehat{\mathcal{E}}$ を**局所平衡状態空間**と呼んで，状態空間とは区別しておく．**$\widehat{S}$ は局所平衡状態空間の上で定義された関数**なのである．その一例が図 3.7 (p.64) である．

ところで，3.4 節で見たように，$U, X_1, \cdots, X_t; C_1, \cdots, C_b$ の値を一組指定すると，$\{U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の値の範囲が制限される．これは，局所平衡状態を，$\widehat{\mathcal{E}}$ の中のある（多次元の）面の中に制限することと解釈できる．その

面の中で $\widehat{S}$ の値が最大になる点を見つければ，それが複合系の平衡状態であり，その最大値が複合系のエントロピー S である．たとえば3.4節の(b)の場合は，$U^{(1)}$ 軸に平行な平面上で $\widehat{S}$ の最大値を探して平衡状態を見つけたのであった．

$U, X_1, \cdots, X_t; C_1, \cdots, C_b$ の値を様々に変えると，それらが定める面も様々に変わるので，$\widehat{S}$ の最大値 S も様々に変わる．このため，S の値は $U, X_1, \cdots, X_t; C_1, \cdots, C_b$ の関数になる．このとき，$U, X_1, \cdots, X_t$ の値が同じであれば，内部束縛 $C_1, \cdots, C_b$ が少ないほど，最大値を探す範囲が広くなるので S は大きくなる．ゆえに[22]，

定理 3.2　任意の内部束縛 C_k について，それがあるときのエントロピーの値は，ないときのエントロピーの値以下である：

$$S(U, X_1, \cdots, X_t; \cdots, C_{k-1}, C_k, C_{k+1}, \cdots)$$
$$\leq S(U, X_1, \cdots, X_t; \cdots, C_{k-1}, C_{k+1}, \cdots). \qquad (3.38)$$

♠ **補足**：状態空間の点と平衡状態との対応

単純系について，状態空間の点と平衡状態とが，一対一に対応するかというと，異なる点には異なる平衡状態が対応するのは明らか．一方，3.5.1項で述べたように，不均一な平衡状態に対応する点では，1つの点に複数のマクロに見て異なる平衡状態が対応しうる．ただし，我々が普通に興味を持つ物理量（S も含む！）の値はそれらの平衡状態では同じなので，**実質的には，各点に1つずつ平衡状態が対応していると思ってよい**．なお，非平衡状態は，エントロピーの自然な変数だけでは一般には状態が定まらないので，**非平衡状態は状態空間の中にはない．**

3.5.8　♠ 外場により不均一が生じるケースについて

本書では，外場により生じる不均一が無視できる系だけを単純系と呼んだ．そして，3.3.4項で述べたように，内部束縛のない系がすべてそのような単純系になるケースだけを考えることにした．その理由を説明する．

22)　参考文献 [1] では，この定理を基本的な要請に選んでいる．

例として，円錐形の容器に重い気体が入っていて，重力が下向きにかかっているケースを考えよう．明らかに，容器の下の方へ行くほど気体の密度も圧力も高くなる．だから，円錐容器の底を上に持ってくるか下に持ってくるかで，平衡状態は大きく異なってしまう．したがって，仮にこの系を 1 つの単純系と見なして，その平衡状態を熱力学だけで扱うとすると，容器の底がどちら側にあるかによって基本関係式が異なることになる．そのような定式化は，やってできないわけではないが，スマートなやり方とは言えない．

それよりは，次のように熱力学と力学を併用する方がずっと簡単である．容器を十分小さな部分系に分割して考えて，それぞれの部分系が均一だと見なせるようにする．そうすると，それぞれの部分系の中は，本書の意味の単純系の基本関係式を用いて，熱力学で扱える．一方，隣り合う部分系の間の平衡は，熱力学と力学を併用する．すなわち，いくら小さく分割しても密度や圧力の勾配はどこかで考慮しないといけないので，それを，個々の部分系に働く力の釣り合いとして（具体的には，上面に働く圧力による力 + 下面に働く圧力による力 + 重力 = 0 として）考慮する[23]．このようにすれば，普通の（本書の意味の単純系の）気体の基本関係式と力学を用いて，簡単に分析できる．だから，単純系を本書のように定義して，内部束縛のない系がすべて単純系になるケースだけを考えれば十分なのである．

物理学ではこのように，**臨機応変に，理論が適用できる形にうまくもってゆき，必要ならば複数の理論を組み合わせて分析する**のがよい．

3.5.9 ♠ エントロピーとは何か？

「○○さんはどういう人？」と訊かれても，「優しい人だ」（性格）「3 人姉妹だ」（家族構成）「チャイコフスキーが好きだ」（音楽の趣味）などとたくさんの「答え」があるように，「エントロピーとは何か？」という問いの答えも無数にありうる[24]．そのなかで，この章に記したのは，熱力学を理解するうえでの核心的な側面である．しかしそれだけでは不満だという人のために，他の「答え」もいくつか記すことにしよう．

まず，本書を読み進めるうちにわかってくるエントロピーの意味のうちで，最も重要なことを先取りしよう．それは，9 章で述べるように，エントロピー

23) 具体例は，たとえば文献 [5] の第 1 章 [A]【8】など．

24) 今までに発見された「答え」だけでも，それらをすべて書き並べたらこの本よりも厚い本になってしまう．

が状態変化の可能性と深く関係しているということである．たとえば，断熱・断物の壁で囲まれた系には，どんなふうに力学的仕事をしようとも，エントロピーを減少させるような状態変化を引き起こすことはできないことがわかる．このように，マクロ系に引き起こせる変化には，ミクロ系の物理学にはないような原理的制限があり，エントロピーはそれを簡潔に表す量になっている．

このような驚くべき定理を要請 I, II から導くことができるのだが，参考文献 [7] のようにこの定理と要請をひっくり返して考えることもできる．すなわち，要請 I, II の代わりに，次のような要請を出発点においてみる：「断熱・断物の壁で囲まれた系の任意の 2 つの状態 A, B について，A から B への状態変化が力学的仕事だけで起こせるか否かが定まっている」．つまり，状態たちの間に 1 本の序列がつけられる，ということだ．もちろんこれだけでは熱力学の要請としては足りないので，他にもいくつかの要請をおく．そうすると，任意の状態について，その大小がこの序列の順番を決める（$X_{\rm A} \le X_{\rm B}$ であれば A から B への状態変化が力学的仕事だけで起こせる）ような，ある相加的な量 X が（定数倍などのつまらない不定性を除いて実質的に）一意的に定義できることが示せる．それがエントロピーになる．

最後に，統計力学との関係も触れておこう．エントロピーの自然な変数が U, V, N であるような系をミクロ系の物理学（量子論）で記述したときに，与えられた U, V, N の値を持つミクロな（量子）状態の数を $W(U, V, N)$ とする．このとき，

$$S_{\rm B}(U, V, N) \equiv k_{\rm B} \ln W(U, V, N) \tag{3.39}$$

を**ボルツマンエントロピー** (Boltzmann entropy) と言う[25]．統計力学によると，これが（16 章で述べるように $O(V)$ までの精度で）熱力学のエントロピー $S(U, V, N)$ に一致する．したがって，$S(U, V, N)$ は，与えられた U, V, N の値においてとりうるミクロな状態の数を対数スケールで見たものである．つまり，どれだけの種類のミクロ状態をとりうるかという，いわば「可能性の広さ」を表しているのがエントロピーだというのである．

ちなみに，とりうるミクロ状態の数 $W(U, V, N)$ が大きいほど，そのなかの大多数のミクロ状態は，乱雑さの程度が高い状態に見えがちなので，この「可

25) $k_{\rm B}$ は 4.5 節にも出てくるボルツマン定数と呼ばれる定数だが，温度とエネルギーの間の単位の換算係数にすぎないので，本質的ではない．したがって，この項や 16 章は，$k_{\rm B} = 1$ だと思って読んだ方がよい．

能性の広さ」を「乱雑さの程度」と表現するのをよく見かける．しかしそれでは，「乱雑さの程度」をどう定量化するのかを問うとトートロジーになるので，筆者は「可能性の広さ」の方が本質的だと思う．

第4章 エントロピーの性質

熱力学ではエントロピーがとても重要な役割を担っている．そのことは次章以降の議論で次第に明らかになるが，その前に，要請 II からただちに導かれる，エントロピーの数学的な性質をいくつかこの章で見ておく．要請 II は見るからに物理的な要請なので，エントロピーの数学的性質についてはほとんど規定していないようにみえるかもしれないが，以下で示すように，実際には非常に多くのことを規定しているのである．

4.1　相加性・同次性・密度

4.1.1　相加性

要請 I より，系全体（複合系）が平衡状態にあれば，その部分系も平衡状態にある．要請 II-(v) より，そのときの $\{U^{(i)}, V^{(i)}, N^{(i)}\}_i$ の値（平衡値）を式 (3.35) の右辺に代入すれば等号が成り立つ：

$$S(U, X_1, \cdots, X_t; C_1, \cdots, C_b) = \sum_i S^{(i)}(U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}) \quad \text{（平衡状態）}. \tag{4.1}$$

さらに，この右辺をいくつかの部分系ごとにくくって，たとえば

$$S = (S^{(1)} + S^{(2)}) + (S^{(3)} + S^{(4)} + \cdots) + \cdots \tag{4.2}$$

のようにすると，右辺の最初の括弧は部分系 1 と 2 の複合系 $1+2$ のエントロピーであり，2 番目の括弧は複合系 $3+4+\cdots$ のエントロピーである．したがって，複合系を合わせてできた複合系についても（つまり，部分系が単純系でないような複合系についても），平衡状態では

$$S = \sum_i S^{(i)} \tag{4.3}$$

が成立する．ゆえに，

定理 4.1 エントロピーは相加的である．したがって，均一な平衡状態では示量的である．

こうして，平衡状態に関する限り，S は $U, X_1, \cdots, X_t$ と同じように相加的なマクロ変数になっていることがわかった．ただし，非平衡状態に関しては，U などは定義できていても S は定義できていないことを忘れないで欲しい．

4.1.2 同次性

3.5.2 項で述べたように，任意の系が与えられたとき，その部分系を成す単純系の基本関係式を知れば，系の熱力学的性質に関する完全な知識を得たことになる．そこで，**この章の残りの節では単純系だけを扱い**，その基本関係式の基本的な性質を調べよう．記述の簡略化のために，U を X_0 と書くことにすると，エントロピーの自然な変数は $X_0, X_1, \cdots, X_t$ ということになる．また，特に断らない限り，$X_1 = V$ に選ぶことにする．

なお，「均一な平衡状態にある」という条件を付けていない結果は，平衡状態が均一でなくても単純系でありさえすれば成り立つのだが，熱力学を**初めて学ぶ読者は，均一な平衡状態にある単純系の話だと思って読むことを勧める．**均一でない場合が気になる人は，4.1.4 項も見よ．

まずこの節では，**同次性**というものを説明する．平衡状態にある単純系を，どの部分系も $X_0^{(i)}, \cdots, X_t^{(i)}$ の値が同じになるように p 個に仮想的に分割して考える．すると，

$$X_k^{(i)} = X_k/p \quad (k = 0, \cdots t). \tag{4.4}$$

また，式 (4.1) の左辺からも束縛条件がはずれた

$$S(X_0, \cdots, X_t) = \sum_{i=1}^{p} S(X_0^{(i)}, \cdots, X_t^{(i)}) \tag{4.5}$$

という式を得る．ここで，単純系の部分系は元の単純系と同じ基本関係式を持つこと（要請 II-(ii)）を用いた．両式を合わせると，

$$S(X_0, \cdots, X_t) = pS(X_0/p, \cdots, X_t/p) \tag{4.6}$$

となる．この表式を利用すると，任意の正数 λ に対して次式が示せる（下の問題）：

$$S(\lambda X_0, \cdots, \lambda X_t) = \lambda S(X_0, \cdots, X_t) \qquad \text{（単純系）}. \tag{4.7}$$

たとえば，$X_0, X_1, X_2, \cdots, X_t$ を $U, V, N, \cdots, X_t$ とすると，

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N, \cdots, \lambda X_t) = \lambda S(U, V, N, \cdots, X_t) \qquad \text{（単純系）} \tag{4.8}$$

ということである．ある関数 $f\ (x, y, \cdots)$ が，（$(\lambda x, \lambda y, \cdots)$ が f の定義域を飛び出さないような範囲の）任意の正の実数 λ について

$$f(\lambda x, \lambda y, \cdots) = \lambda^{\ell} f(x, y, \cdots) \qquad (\ell \text{ は実数}) \tag{4.9}$$

を満たすとき，f は ℓ 次**同次関数**であると言うことにすると，式 (4.7) は次のことを言っている：

定理 4.2 単純系のエントロピーは，その自然な変数の 1 次同次関数である．

問題 4.1 式 (4.7) を示せ．ヒント：$S(U, X_1, \cdots, X_t)$ は連続関数だから，任意の正数 λ に十分近い有理数で成り立つことは，λ でも成り立つ．だから，λ が正の有理数のときに示せば十分である．

4.1.3 エントロピー密度

S の同次性は，様々な形に利用できる．特に，以下に述べる事実は重要である．具体的な方がわかりやすいので，$X_0, X_1, X_2, \cdots = U, V, N, \cdots$ の場合について説明するが，一般の場合も同様である．

V_0 をマクロな大きさの単位体積（たとえば $1\,\mathrm{m}^3$）とする．式 (4.8) の λ を V_0/V という値にとると，

$$\frac{S\left(V_0 \dfrac{U}{V}, V_0, V_0 \dfrac{N}{V}, \cdots, V_0 \dfrac{X_t}{V}\right)}{V_0} = \frac{S(U, V, N, \cdots, X_t)}{V} \tag{4.10}$$

を得る．右辺を s と書き，左辺の引数の中に現れた量を，

$$u \equiv \frac{U}{V},\ n \equiv \frac{N}{V},\ \cdots,\ x_t \equiv \frac{X_t}{V} \tag{4.11}$$

と書くと，これらは，元の量である S や $U, N, \cdots$ の値を単位体積あたりに換

算したものなので，**示量変数の密度**を表す[1]．すなわち，s は**エントロピー密度** (entropy density) であり，u は**エネルギー密度** (energy density)，n は**物質量密度**，$\cdots$ である．

式 (4.10) の左辺は，V_0 は値が固定されているので，$u, n, \cdots, x_t$ の関数である．したがって式 (4.10) は，右辺の s が $u, n, \cdots, x_t$ だけの関数だと言っている：

$$s = s(u, n, \cdots, x_t). \tag{4.12}$$

言い換えると，S が $S = Vs(u, n, \cdots, x_t)$ と表せることになる．$S(U, V, N, \cdots, X_t)$ の引数は $(t+1)$ 個あるが，$s(u, n, \cdots, x_t)$ の引数は t 個しかない．余分な 1 個である体積 V は，単に s にかかる係数にすぎない．これは，系の性質に依らずに（単純系でありさえすれば）成り立つから，系の個性は s だけに反映されることになる．こうして，次のことがわかった：

定理 4.3 エントロピーの自然な変数の数が $(t+1)$ 個であるような単純系の性質は，t 個の変数をもつ関数であるエントロピー密度 s で決まり，基本関係式は次のように表せる：

$$S = S(U, V, N, \cdots, X_t) = Vs(u, n, \cdots, x_t) \qquad \text{（単純系）}. \tag{4.13}$$

これからいろいろなことがわかる．たとえば，$t = 0$ では s が定数になってしまうから，**意味がある熱力学の議論をするためには $t \geq 1$ であることが必要**だとわかる．この最低の数 $t = 1$ となる系としては，4.5 節で述べる系とか，5.5 節で述べる電磁場（光子気体）などがある．

式 (4.13) を V で割り算すればわかるように，上の議論でわかったことは結局は，単純系では

$$s \equiv \frac{S(U, V, N, \cdots, X_t)}{V} \tag{4.14}$$

が $u, n, \cdots, x_t$ だけの関数になる，ということである．だから，**実際に s を求める際には，V_0 を持ち出す必要はなく，いきなりこの式の右辺を計算して，その結果を $u, n, \cdots, x_t$ の関数として表せばよい**（下の問題参照）．そのよ

1) ♠4.1.4 項で説明するように，平衡状態が均一でない場合は，これらは平均密度になる．

うに表すことがいつも可能だ，ということを上で示したわけだ．

また，上の定理とは逆向きに，**もしも S が式 (4.13) のようにエントロピー密度で表せれば，S が 1 次同次関数であることが保証される**．なぜなら，$S(U,V,N,\cdots,X_t) = Vs(U/V,N/V,\cdots,X_t/V)$ であれば，$S(\lambda U,\lambda V,\lambda N,\cdots,\lambda X_t) = \lambda Vs(U/V,N/V,\cdots,X_t/V) = \lambda S(U,V,N,\cdots,X_t)$ となるからである．

なお，前にくくり出す示量変数として上では V を選んだが，他の示量変数を選んでもよい．たとえば，N を前にくくり出すと，単位物質量あたりの示量変数

$$u \equiv \frac{U}{N},\ v \equiv \frac{V}{N},\ \cdots,\ x_t \equiv \frac{X_t}{N} \tag{4.15}$$

の関数である s を用いて，

$$S(U,V,N,\cdots,X_t) = Ns(u,v,\cdots,x_t) \tag{4.16}$$

と表せる．この s は，「単位物質量あたりのエントロピー」だが，それは，N の単位に mol を使えば 1 mol あたりのエントロピーだし，「個」を使えば 1 粒子あたりのエントロピーである[2)]．$u,v,\cdots,x_t$ についても同様である．

問題 4.2 S が式 (3.3) で与えられるとき，(i) $S(U,V,N)$ が 1 次同次関数であることを確認せよ．(ii) 式 (4.13) のエントロピー密度と，式 (4.16) のエントロピー密度を求めよ．

4.1.4 ♠ 均一でない単純系の S の同次性と密度について

ここまでに述べた結果のうち，定理 4.2 と定理 4.3 は単純系であればたとえその平衡状態が均一でなくても成り立つ（定理 4.1 はもっと一般に，複合系でも成り立つ）．この点について説明を加える．

まず，定理 4.2 の導出において，平衡状態にある単純系を，どの部分系も $X_0^{(i)},\cdots,X_t^{(i)}$ の値が同じになるように仮想的に分割して考えた．図 4.1 に示したように，平衡状態が均一でない場合でもこれは可能である．つまり，部分系の体積がどれも同じになるようにするだけでなく，水の部分と水蒸気の部分

---

2) 1 粒子ではマクロ系にならないので奇異に感じるかもしれないが，単に $s \equiv S/N$ で s を定義したと思えばよい．

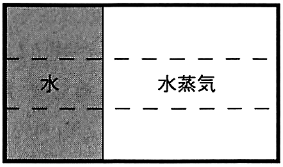


図 4.1 水と水蒸気が共存する不均一な平衡状態にある単純系を，どの部分系も $U^{(i)}, V^{(i)}, N^{(i)}$ の値が同じになるように分割する仕方の例. 3 分割するのであれば，点線のところを境に分割すればよい.

の比率が全体系と同じになるように分割すればよいのである（これに対して，水が多めの部分系や水蒸気が多めの部分系を作ってしまうと，部分系ごとに，$V^{(i)}$ の値は同じでも $U^{(i)}, N^{(i)}$ の値が異なってしまう）.

また，この図のように平衡状態が均一でない場合は，定理 4.3 の $u = U/V$ の値は，水の部分のエネルギー密度 u_l (= 水の部分のエネルギー U_l/ 水の部分の体積 V_l）と水蒸気の部分のエネルギー密度 u_g (= 水蒸気の部分のエネルギー U_g/ 水蒸気の部分の体積 V_g）を，体積の重みを付けて平均した値 (= $(V_l u_l + V_g u_g)/(V_l + V_g)$) になる．つまり u は，(単純平均ではなく体積の重み付けをした）**平均エネルギー密度**になる．同様に，n は**平均物質量密度**に，s も**平均エントロピー密度**になる.

こうして，どちらの定理も成り立つのである.

♠ **補足**：単純系の平衡状態の均一・不均一の判定

単純系の平衡状態が均一か否かを判定する方法はいろいろあるが，いずれも要請 II から導ける．そのなかでも，問題 15.6 (p.347) で証明する次の定理は基本的である：

定理 4.4 基本関係式が $S = S(U, V, X_2, \cdots) = Vs(u, x_2, \cdots)$ で与えられる単純系を考える．$s = s(u, x_2, \cdots)$ のグラフが直線になっていない（真っ直ぐな棒をあてると隙間ができる）部分では，平衡状態は均一である．一方，直線状の部分がある場合には，その直線部分の任意の内点における $u, x_2, \cdots$ の値において，不均一な平衡状態が出現する．$U, V, X_2, \cdots$ のうちの V 以外の変数を用いて密度を定義しても同様である.

任意の 1 つの引数を固定した $S = S(U, V, X_2, \cdots)$ のグラフについても，同様のことがいえる． なぜなら，たとえば V を任意の値に固定して $U, X_2, \cdots$ の関数として描いた $S = S(U, V, X_2, \cdots)$ のグラフは，$s = s(u, x_2, \cdots)$ のグラフと相似だからである．たとえば，基本関係式が式 (3.3) で与えられる単純系は，N を固定して描いたグラフである図 3.3(p.54) のどこにも直線状の部分がないので，平衡状態はどれも均一であり，したがって，U, V, N の値だけ定めれば他のマクロ変数の値もすべて完全に定まることがわかる．

4.2 凸関数

次の節でエントロピーが「上に凸な関数」であることを示したいので，まずこの節で「凸関数」とは何かを説明する．

4.2.1 1 変数の凸関数

図 4.2 のように，ある関数 $y = f(x)$ のグラフが丸めた背中のように湾曲しているとする．すると，グラフの上の任意の 2 点を直線で結んだときに，その 2 点の間のどの x でも，その直線よりグラフが下にくることはない．このことに着目して，次のように定義する（下の問題参照）：

数学的定義：区間 I において定義された関数 $f(x)$ が，任意の $a, b \in I$ と，$0 < \lambda < 1$ の範囲の任意の実数 λ について，

$$f(\lambda a + (1-\lambda)b) \geq \lambda f(a) + (1-\lambda) f(b) \tag{4.17}$$

であるとき $f(x)$ は**上に凸** (concave) であると言い，不等号が逆向きのとき**下に凸** (convex) であると言う[3]．

ここで，等号を含めたために，式 (4.17) の条件は $y = f(x)$ が直線でも（あるいは，ところどころ直線になっていても）満たされる．したがって，「上に凸」というよりは，**「下向きに出っ張ったところがない」という条件になっている**のだが，直線も含めて「上に凸」と言うのが習わしなのである．また，明

3) 英語の concave の邦訳は凹で convex は凸なのだが，それだと漢字がグラフと逆向きになってしまうので，本書ではこう呼ぶ．

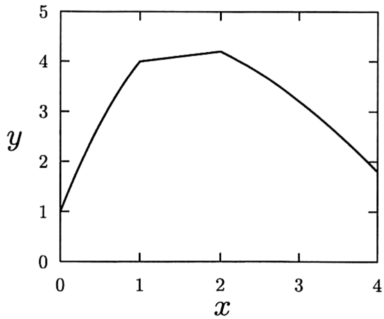


図 4.2　上に凸な関数のグラフの例.

らかに,

$$f(x) \text{ が上に凸} \Leftrightarrow -f(x) \text{ が下に凸} \tag{4.18}$$

なので, **上に凸な関数についての結果は, 不等号の向きや符号を読み替えれば, そのまま下に凸な関数についての結果になる**. だから, 両者は実質的に同じものとして, ひとくくりに考えることもできる. このことから, 上に凸な関数も下に凸な関数も, 単に**凸関数**と呼んでしまうことが多い.

問題 4.3　式 (4.17) が, 上で述べた「丸めた背中のようなグラフを与える関数」の性質になっていることを, 自分で納得いくまで確かめよ.

ここでは, 上に凸な関数の性質を調べよう.「減少関数」などの用語は 1.4 節で説明した意味に, $D_x^{\pm} f(x)$ や $\lim_{\epsilon \to +0}$ については 1.5.1 項の意味に用いると[4], 次のような定理が知られている[5]:

4)　♠ ただし, (4.19) の $\lim_{\epsilon \to +0} f'(x \pm \epsilon)$ においては, $x \pm \epsilon$ を f が微分可能な点に保ったまま, $\epsilon \to +0$ にする.

5)　♠ 本書では, 純粋に数学的な事項に関しては, 証明は省略するか, 理論物理学レベルの（数学に比べれば甘い）「証明」にとどめている. この章と 11 章で述べる凸関数の数学についてのきちんとした証明は, 数学者の戸松玲治氏が web 上で公開する予定である.

数学の定理 4.1 区間 I において上に凸な関数 $f(x)$ は，

(i) I の内点において連続．

(ii) I からたかだか可算個の点を除いた集合 I^* の上で連続的微分可能．

(iii) I の内点において左右の微係数 $D_x^{\pm} f(x)$ が存在し，それは微係数の左右の極限値に等しい：

$$D_x^{\pm} f(x) = \lim_{\epsilon \to +0} f'(x \pm \epsilon) \equiv f'(x \pm 0) \equiv \frac{df(x \pm 0)}{dx}. \tag{4.19}$$

(iv) I の内点 x では，

$$f'(x-0) \geq f'(x+0). \tag{4.20}$$

(v) I の任意の 2 つの内点 a, b について，$a < b$ であれば

$$f'(a+0) \geq f'(b-0). \tag{4.21}$$

この定理の (iii) により，凸関数については，$D_x^{\pm} f(x)$ の代わりに $f'(x \pm 0)$ が使える．$D_x^{\pm} f(x)$ という記号はちょっと見づらいので，本書では $f'(x \pm 0)$ という記号を（それで済ませられるところは凸関数に限らず）使うことにする．また，式 (4.20), (4.21) を合わせると，

$$a < b \text{ であれば } f'(a-0) \geq f'(a+0) \geq f'(b-0) \geq f'(b+0) \tag{4.22}$$

となるから，**$f'(x-0), f'(x+0)$ はそれぞれ減少関数である**．特に，**$f(x)$ が連続的微分可能な I^* の上では $f'(x)$ は連続な減少関数である**．この定理の意味を納得するために，必ず次の問題をやってみよ：

問題 4.4 この定理が，図 4.2 の関数で確かに成り立っていることを確認せよ．

また，この定理を逆にしたような次の定理も成り立ち，与えられた関数が凸関数であるかどうかを調べるのに有用である：

数学の定理 4.2　区間 I において関数 $f(x)$ が連続で，I からたかだか可算個の点を除いた集合 I^* の上で微分可能で，$f'(x)$ が I^* の上で減少関数であれば，$f(x)$ は上に凸である．

特に，もしも区間 I において関数 $f(x)$ が 2 階微分可能であれば，これらの定理は単純な

$$I\text{ の各点で } f''(x) \le 0 \Leftrightarrow f(x)\text{ が上に凸}. \tag{4.23}$$

という（高校で習った）定理に帰着する．これを用いれば次の問題は簡単だろう：

問題 4.5　次の関数が上に凸であることを確かめよ：(i) $f(x) = -x^2$ $(-\infty < x < \infty)$, (ii) $f(x) = \ln x$ $(x > 0)$, (iii) $f(x) = \sqrt{-x}$ $(x \le 0)$.

また，数学の定理 4.1 から，次のこともただちにわかるだろう（点 x_* から，定理 4.1 の結果を守ったままグラフを左右につないでいくことを考えてみよ）：

数学の定理 4.3　区間 I において上に凸な関数 $f(x)$ について，

(i)　I の内点 x_* において

$$f'(x_* + 0) \le 0 \le f'(x_* - 0) \tag{4.24}$$

であれば，

$$f(x_*) \ge f(x) \quad \text{for all } x \in I. \tag{4.25}$$

つまり，x_* において $f(x)$ は最大値をとる．

(ii)　特に x_* において微分可能な場合には（$f'(x_* + 0) = f'(x_* - 0) = f'(x_*)$ なので），これは次のように簡単になる：I の内点 x_* において $f'(x_*) = 0$ ならば，x_* において $f(x)$ は最大値をとる．

(iii)　これらの条件を満たす x_* が I の中にはない場合には，I の端点のうちのいずれかで，$f(x)$ は上限値をとる．

ここで注意すべきことは，$f(x)$ のてっぺんが平らに（直線状に）なっている場合には，その平らになっている範囲のすべての x で $f(x)$ は最大値をとることである．つまり，最大値を与える x_* は 1 点とは限らず，区間になっていることがある．

また，次の定理もグラフを想像すれば自明だろう（証明は下の問題）：

数学の定理 4.4 1 変数関数 $f(x), g(x)$ を，区間 I で上に凸な関数とする．このとき，次の関数 $h(x)$ も，括弧内に記した区間内で上に凸である．

(i) c を正定数として，$h(x) \equiv cf(x) \quad (x \in I)$

(ii) X を定数として，$h(x) \equiv f(X - x) \quad (X - x \in I)$

(iii) $h(x) \equiv f(x) + g(x) \quad (x \in I)$

(iv) X を定数として，$h(x) \equiv f(x) + g(X - x) \quad (x, X - x \in I)$

(v) $h(x) \equiv \min\{f(x), g(x)\} \quad (x \in I)$

問題 4.6 この定理を証明せよ．

4.2.2 多変数の凸関数

前節では 1 変数の凸関数について述べたが，多変数の凸関数も同様に定義できる．そのとき気を付ける点は，2 点の中間の点が f の定義域に入っているかどうかだけである．すなわち，$\vec{x} \equiv (x_1, x_2, x_3, \cdots)$ と略記すると，

数学的定義：多変数関数 $f(\vec{x})$ が次の条件を満たすとき，**上に凸** (concave) であると言う：f の定義域 D の中の任意の 2 点 $\vec{a}$, $\vec{b}$ と，$0 < \lambda < 1$ の範囲の任意の実数 λ について，その中間の点 $\lambda\vec{a} + (1-\lambda)\vec{b}$ も D の中にあり[6)]，

$$f(\lambda\vec{a} + (1-\lambda)\vec{b}) \geq \lambda f(\vec{a}) + (1-\lambda) f(\vec{b}). \qquad (4.26)$$

6) このような領域 D は**凸集合** (convex set) であると言う．

同様に，この式の不等号が逆向きのとき，**下に凸** (convex) であると言う．

たとえば 2 変数関数 $f(x, y)$ であれば，f の定義域 D の中の任意の 2 点 (x_a, y_a)，(x_b, y_b) と，$0 < \lambda < 1$ の範囲の任意の実数 λ について，その中間の点 $(\lambda x_a + (1-\lambda)x_b, \lambda y_a + (1-\lambda)y_b)$ も D の中にあり

$$f(\lambda x_a + (1-\lambda)x_b, \lambda y_a + (1-\lambda)y_b) \geq \lambda f(x_a, y_a) + (1-\lambda) f(x_b, y_b) \tag{4.27}$$

ということである．特に，この式で $y_a = y_b \equiv y$ とおくと，

$$f(\lambda x_a + (1-\lambda)x_b, y) \geq \lambda f(x_a, y) + (1-\lambda) f(x_b, y) \tag{4.28}$$

と y が揃った式を得る．これは，f が x の関数として上に凸であることを示している．同様にして，y の関数としても上に凸であることが言える．ゆえに，上に凸な 2 変数関数は，個々の変数についても（残りの変数を固定したときに）上に凸である．多変数関数でも同様だから，

数学の定理 4.5　上に凸な多変数関数 $f(\vec{x})$ は，その各々の変数 $x_1, x_2, x_3, \cdots$ についても上に凸である．

多変数の凸関数も連続であることが知られている．また，1 変数関数のときの数学の定理 4.4 (p.89) に対応して，次のことも言える（証明は下の問題）：

数学の定理 4.6　$\vec{x} = (x_1, x_2, \cdots)$ の関数 $f(\vec{x}), g(\vec{x})$ を上に凸な関数とする．このとき，次の関数 $h(\vec{x})$ も（しかるべき領域内で）上に凸である：

(i)　c を正定数として，$h(\vec{x}) \equiv c f(\vec{x})$.

(ii)　$\vec{X} = (X_1, X_2, \cdots)$ を定数ベクトルとして，$h(\vec{x}) \equiv f(\vec{X} - \vec{x})$.

(iii)　$h(\vec{x}) \equiv f(\vec{x}) + g(\vec{x})$.

(iv)　$\vec{X} = (X_1, X_2, \cdots)$ を定数ベクトルとして，$h(\vec{x}) \equiv f(\vec{x}) + g(\vec{X} - \vec{x})$.

(v)　$h(\vec{x}) \equiv \min\{f(\vec{x}), g(\vec{x})\}$.

問題 4.7 数学の定理 4.6 を示せ.

問題 4.8 上に凸な 1 変数関数 $f(x)$ を用いて，次式で定義される 2 変数関数 h_1, h_2 を構成する．ただし，引数はすべてしかるべき定義域の中にあるとする．

$$h_1(X,x) \equiv f(x) + f(X-x), \tag{4.29}$$

$$h_2(X,x) \equiv f(X+x/2) + f(X-x/2). \tag{4.30}$$

(i) h_1 も h_2 も上に凸であることを示せ.

(ii) $f(x)$ が微分可能で，$f'(x)$ が強減少関数であるとする．X を固定したとき，h_1, h_2 がそれぞれ最大になるときの x の値を求めよ.

4.3 エントロピーの凸性

数学の準備が整ったので，エントロピーが上に凸な関数であることを示そう．まず，$t=1$, $X_0=U$, $X_1=V$ の場合を説明する[7]．ある単純系の基本関係式が

$$S = S(U,V) \tag{4.31}$$

だとする．λ を，$0<\lambda<1$ の範囲の任意の実数とする．また，U の 2 つの値 U_a, U_b と，V の 2 つの値 V_a, V_b とを，それぞれ任意に選ぶ．そして，(U,V) の値が $(\lambda U_a, \lambda V_a)$ の単純系と，$((1-\lambda)U_b, (1-\lambda)V_b)$ の単純系との複合系を考える．それぞれの部分系のエントロピーは，これらの値を式 (4.31) の U, V に代入した，$S(\lambda U_a, \lambda V_a)$, $S((1-\lambda)U_b, (1-\lambda)V_b)$ になる．2 つの部分系の間に束縛が一切ない（つまり複合系も単純系の）場合を考えると，複合系のエントロピーは，$\lambda U_a + (1-\lambda)U_b$ と $\lambda V_a + (1-\lambda)V_b$ を式 (4.31) の U, V に代入した，$S(\lambda U_a + (1-\lambda)U_b, \lambda V_a + (1-\lambda)V_b)$ になる．$\lambda, U_a, U_b, V_a, V_b$ の値を様々に変えると，これら 3 つのエントロピーの値は様々に変わるが，要請 II の不等式 (3.35) より，

7) ♠ 本節の議論における，変数の変域が気になる人は，4.4 節を見よ.

$$S(\lambda U_a + (1-\lambda)U_b, \lambda V_a + (1-\lambda)V_b)$$
$$\geq S(\lambda U_a, \lambda V_a) + S((1-\lambda)U_b, (1-\lambda)V_b) \qquad (4.32)$$

が常に成り立つ．右辺に S の同次性を使うと，これは

$$S(\lambda U_a + (1-\lambda)U_b, \lambda V_a + (1-\lambda)V_b) \geq \lambda S(U_a, V_a) + (1-\lambda)S(U_b, V_b) \qquad (4.33)$$

と変形できる．これが任意の U_a, U_b と V_a, V_b (> 0) と λ $(0 < \lambda < 1)$ について成り立つというのだから，式 (4.27) と比べてみれば，$S(U, V)$ が上に凸な関数だとわかる．$t \geq 2$ の一般の場合も同様なので，次の重要な定理を得る：

定理 4.5 単純系のエントロピーは，その自然な変数について上に凸な関数である．

また，この定理と数学の定理 4.5 (p.90) からただちに，

定理 4.6 単純系のエントロピーは，その自然な変数の各々について，上に凸な関数である．

定理 4.5 を幾何学的に解釈すると，次のようになる：$U, X_1, \cdots, X_t$ を座標軸とする $(t+1)$ 次元の状態空間 $\mathcal{E}$ にもう 1 本の座標軸 S を追加した $(t+2)$ 次元空間の中で $S = S(U, X_1, \cdots, X_t)$ のグラフを（S 軸を上にして）描くと，たとえば図 3.3 (p.54) のように，背中を丸めたようになっている．また，定理 4.6 は次のように解釈できる：このグラフが S-X_k 平面に平行な平面と交わる断面を見ると，（当然ながら）やはり背中を丸めたようになっている．

こうして我々は要請 II からエントロピーの凸性を導いたわけだが，それは逆に言うと（対偶をとると），**もしもエントロピーが凸関数でなかったとしたら，要請 II のようなことを要請することはできない**ということを意味する．したがって，もしも凸性を持たない勝手な関数をエントロピーに持つ物質を想像したら，それは熱力学が成り立たない奇妙な物質だということになる．また，式 (3.17) で与えられる $\widehat{S}$ も，図 3.7 (p.64) からわかるように上に凸になっているが，それは，S が上に凸であることと数学の定理 4.6-(iv) (p.90) の当然の帰結だったのである．

エントロピーと同様に，エントロピー密度も凸関数であることが言える．た

とえばエントロピーの自然な変数が U, V である場合，凸性を表す式 (4.33) で $V_a = V_b \equiv V$ ととると，

$$S(\lambda U_a + (1-\lambda)U_b, V) \geq \lambda S(U_a, V) + (1-\lambda)S(U_b, V). \tag{4.34}$$

一方，同次性から

$$S(U, V) = Vs(u), \quad u \equiv U/V \tag{4.35}$$

と書けるので，上式に代入すると，

$$s(\lambda u_a + (1-\lambda)u_b) \geq \lambda s(u_a) + (1-\lambda)s(u_b). \tag{4.36}$$

これは，$s(u)$ が上に凸であることを言っている．同様に，$v \equiv V/U$ を引数とする $S(U, V) = Us(v)$ なるエントロピー密度 $s(v)$ も上に凸であることが示せる．すなわち，「密度」をどの示量変数で割り算して定義しても凸関数になる．さらに，エントロピーの自然な変数の数がもっと多い場合も同様である．ゆえに，

定理 4.7　単純系のエントロピー密度は，上に凸な関数である．

このように S も s も凸関数だとわかったので，凸関数に関する数学の定理から，S や s の解析的性質に関して様々な結論が導ける．たとえば，数学の定理 4.1 (p.87) と，S が連続的微分可能である（したがって s も連続的微分可能である）という要請 II-(iii) から[8]，

定理 4.8　単純系のエントロピーの，その自然な変数 $U, X_1, \cdots, X_t$ についての偏微分係数は，連続な減少関数である．エントロピー密度の $u, \cdots, x_t$ についての偏微分係数も，連続な減少関数である．

この他にも，多変数の凸関数に関する様々な数学の定理を適用することにより，S や s についてもっと多くのことが言える．しかし，それらについては必

8) ♠♠ なお，たとえ S が連続的微分可能だという要請がなくても，残りの要請から凸性が言えるので，数学の定理 4.1 から次のことは言える：S は連続で，左右の偏微分係数を有し，たかだか可算個の点を除けば左右の微係数は一致して（つまり，偏微分可能で），それは連続な減少関数である．

要になった時点で述べることにする．

4.4 ♠ エントロピーの自然な変数の変域

エントロピーの自然な変数 $U, X_1, \cdots, X_t$ の値が，$U^a, X_1^a, \cdots, X_t^a$ であるような系と，$U^b, X_1^b, \cdots, X_t^b$ であるような系とを，合体してから適当な大きさに分割すれば，$U, X_1, \cdots, X_t$ の値がこれらの中間の値の系を実際に作れる．ゆえに，**$U, X_1, \cdots, X_t$ で張られる状態空間は凸集合**（脚注6）である．

また，**$U, X_1, \cdots, X_t$ の変域は，少なくとも片側には無限**であると考えてよい．なぜなら，相加変数だから，系を付け加えていけば絶対値をいくらでも大きくできるからだ．

また，U や V については，その変域の有限な方の端は多くの場合，物理的に意味のない点になるから，変域は端を含まない開区間だと考えてよい．たとえば V について言えば，$V = 0$ は明らかに無意味だから，$0 < V < +\infty$ と考えてよい．$V = 0$ は $V \to 0$ と捉えればよい．また，U については，ミクロ系の物理学の立場では基底状態のエネルギーという下限 U_{G} があって[9]，$U_{\mathrm{G}} \leq U < +\infty$ であるが[10]，$U = U_{\mathrm{G}}$ は文字どおりの「絶対零度」でしか到達できない特殊な点である．物理的に意味のある**絶対零度**とは，$U \to U_{\mathrm{G}}$ $(T \to 0)$ のような極限であって $U = U_{\mathrm{G}}$ $(T = 0)$ ではない．したがって，熱力学では U_{G} を除いた $U_{\mathrm{G}} < U < +\infty$ だけ考えておけば十分である．$V = 0$ や $U = 0$ に意味があるのは，系を2分割して考えたら1つの部分系の体積がたまたま0になってしまった，というときだけであるが，その場合はその部分系の基本関係式を微分する必要もなくなるので，$V = 0, U = 0$ だろうが $V \to 0, U \to 0$ だろうが構わない．これは S の変域についても同様である．

このような事情があるため，前節の定理においては，数学の定理にあった「定義域が凸集合」とか「内点において」などの条件は物理的には自動的に満たされるのが普通であり，書く必要がなかったのである．

9) U_{G} は V, N に依存する．

10) ♠ スピン系などのモデルでは U に上限が出てしまうが，それは，U が大きい所でモデルが悪くなるからである．実際の物理系ではエネルギーを上げればいくらでも励起モードが現れるので，U には上限はない．

4.5 簡単な具体例

ここまで，熱力学の基本的要請と，それから導かれるエントロピーの解析的性質について述べてきた．それらが発揮する熱力学の強大なパワーは，次章以降で次第に明らかになる．その前に，ここまでに述べたことを簡単な具体例でチェックしてみよう．

ある単純系について（どんな系か気になる人は下の補足参照），そのエントロピーの自然な変数が U, V で，エントロピーが

$$S(U,V) = k_{\rm B}\left[\left(\frac{U}{\epsilon}+\frac{V}{\gamma}\right)\ln\left(\frac{U}{\epsilon}+\frac{V}{\gamma}\right)-\frac{U}{\epsilon}\ln\frac{U}{\epsilon}-\frac{V}{\gamma}\ln\frac{V}{\gamma}\right] \tag{4.37}$$

であるとする．ただし，ln は自然対数で，$k_{\rm B}$ ($\simeq 1.38\times 10^{-23}$ J/K) は**ボルツマン定数** (Boltzmann constant) と呼ばれる定数で，**気体定数** R ($\simeq 8.31$ J/K·mol) とは，

$$R = N_{\rm A} k_{\rm B} \tag{4.38}$$

の関係がある．ただし，$N_{\rm A}$ はアボガドロ定数である．また，ϵ はエネルギーの次元[11]を持つ正定数で，γ は体積の次元を持つ正定数であり，ともに系のミクロな構造で決まる．U, V の変域は，

$$U > 0,\ V > 0 \tag{4.39}$$

としておく．

式 (4.37) の関数が，4.1.2 節以下に述べた性質をすべてもっていることを検証してみると，大いに理解の助けになる．まずは，多変数関数としての凸性を視覚的に理解するために，U, V を座標軸とする 2 次元の状態空間 $\mathcal{E}$ に S 軸を加えた 3 次元の空間の中で，式 (4.37) の S のグラフを描いてみると，図 4.3 のようになる．S が U, V について上に凸になっていることは一目瞭然（いちもくりょうぜん）である．また，エントロピー密度 $s(u)$ のグラフを図 4.4 にプロットしたが，たしかにこれも上に凸になっている．ちなみにこのグラフは，図 4.3 を V に平行な面で切った断面図と相似なので，図 4.3 が上に凸だから断面図も上に凸なの

11) ここの「次元」というのは，「単位」をやや一般化したもの．たとえば，1 m^3 と 1 L は両方とも「体積の次元」を持つが単位は異なる．

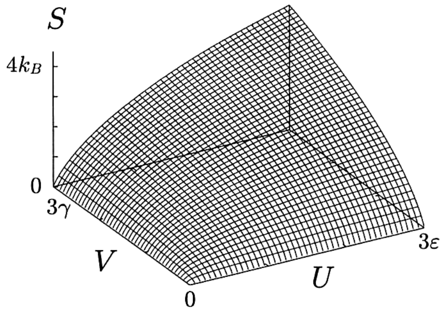


図 **4.3**　式 (4.37) で与えられるエントロピー $S(U,V)$ のグラフ.

だと納得できる．他の性質は問題にしておくが，計算はとても易しいので，必ず解いて欲しい．また，下の問題 4.12 の結果で確認できるようにこの系の平衡状態は均一である[12]．したがって要請 II-(iv) より，U, V の値を与えれば平衡状態は一意的に定まる．

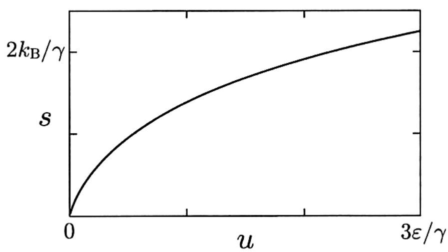


図 **4.4**　式 (4.37) で与えられる $S(U,V)$ の密度 $s(u)$ のグラフ.

問題 4.9　式 (4.37) の S が 1 次同次関数であることを示せ.

問題 4.10　式 (4.37) の S について，エントロピー密度 $s = S/V$ を求め，それがエネルギー密度 $u \equiv U/V$ だけの関数になっていることを確かめよ.

問題 4.11　式 (4.37) の S が，U についても V についても上に凸であることを（図に頼らずに計算で）示せ.

問題 4.12　S が式 (4.37) で与えられる体積 V の単純系を，体積 $V/2$ ずつの部分系に頭の中で仮想的に分割して，以下の問いに答えよ.

12)　♠ より正確には定理 4.4(p.84) を用いればよい.

(i) 局所平衡エントロピー $\widehat{S}$ の表式を書き下せ．

(ii) $U\ (= U^{(1)} + U^{(2)})$ と V とを固定したときに，$U^{(1)}$ を横軸に，$\widehat{S}$ を縦軸にとって，$\widehat{S}$ のグラフを描け．

(iii) U, V が与えられたとき，$\widehat{S}$ の最大値と，それを与える $U^{(1)}$ の値を求めよ．

(iv) その局所平衡エントロピー $\widehat{S}$ の最大値が，ちょうど全系の（平衡状態における）エントロピー S の値に等しいこと，すなわち，式 (4.37) に（小問 (ii) で固定した）U, V の値を代入したものに等しいことを確認せよ．

♠ **補足**：エントロピーが式 (4.37) のようになる系

ある種の物理系たちを近似的に記述すると，エントロピーが式 (4.37) のようになる．それは，具体的には，次の 3 つの条件を満たすと（近似的に）見なせる系である[13)]：

(a) 系が，多くのユニットからできていて，ユニット 1 つあたりの体積が γ である．

(b) それぞれのユニットにおけるエネルギーは，ϵ の非負整数倍 $(0, \epsilon, 2\epsilon, \cdots)$ をとりうる．

(c) 各ユニットにおける上記のエネルギーの和が，ちょうど系のエネルギーになる．

これらは，系のミクロな構造を記述しているのであり，内部束縛などではないことに注意しよう．2 つの定数 ϵ, γ は，具体的にどんな系であるかに応じて値が変わる．しかし，逆に言うと，上記の 3 つの条件さえ満たされていれば，ϵ, γ の具体的な値とは無関係に，エントロピーの関数形は式 (4.37) のようになるのである．

13) 詳しくは，執筆予定の拙著『統計力学の基礎』で述べる予定である．とりあえずは，適当な統計力学の教科書を見よ．

4.6　エネルギー表示の基本関係式

単純系のエントロピーの，U 依存性について考える．要請 II-(iii) によれば，単純系のエントロピーは，U の関数としては，連続的微分可能な強増加関数である．したがって，$S = S(U, X_1, \cdots, X_t)$ は **U について一意的に逆に解ける**：

$$U = U(S, X_1, \cdots, X_t). \tag{4.40}$$

たとえば，式 (3.3) の S であれば，それを U について逆に解いた

$$U = (S/K)^3 / VN \tag{4.41}$$

が関数 $U(S, V, N)$ である．このグラフを図 4.5 に示す．

グラフを見ても，あるいは式 (4.41) を微分してもわかるように，関数 $U(S, V, N)$ は下に凸になっている．この理由を理解するために，「逆に解く」という操作を，幾何学的に解釈してみよう（解析的に示したい読者は下の問題）．式 (3.3) の $S(U, V, N)$ のグラフは図 3.3 (p.54) に示されている．これを，U 軸が上向きになるように回転したものが図 4.5 だ．元のグラフである図 3.3 は，$S(U, V, N)$ が U の関数として微係数が正で連続であるために，U 軸に沿ってなめらかに（= 微分可能で微係数も連続）背中を丸めたように湾曲していて，しかもグラフを U 軸に沿ってたどると決して減少することはない（=

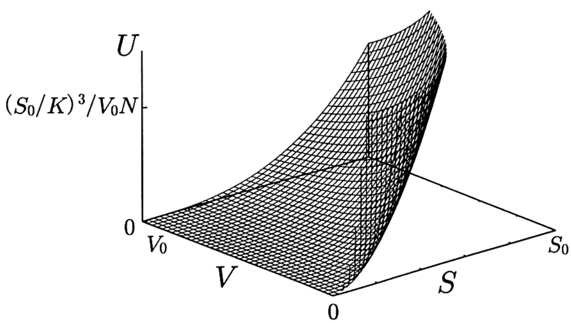


図 4.5　式 (4.41) で与えられるエネルギー $U(S, V, N)$ を，S, V の関数としてプロットしたグラフ．ただし，S_0, V_0 は，適当な基準の状態における S, V の値である．

微係数が正）．そのために，図 4.5 の $U(S,V,N)$ は S についてちゃんと一価関数になり[14]，しかも，S について連続で，1 階微分可能で，微係数は正で連続になる．そして，上に凸な背中を丸めたようなグラフを回転させたのだから，グラフは下に凸なものになる（紙を湾曲させて試してみよ！）．これらのことは変数の数が増えても同様だから，次のことがわかる（下の問題）：

定理 4.9 単純系のエネルギー U は，$S, X_1, \cdots, X_t$ について連続的微分可能な下に凸な関数で，したがって偏微分係数は連続な増加関数である．特に，S に関する偏微分係数は，正で連続な増加関数である．

また，エントロピーのときと同様な議論により，次のこともわかる（下の問題）：

定理 4.10 単純系のエネルギー U は，$S, X_1, \cdots, X_t$ の 1 次同次関数である．

したがって，たとえば $X_1 = V$ のとき，$s \equiv S/V, x_2 \equiv X_2/V, \cdots, x_t \equiv X_t/V$ の関数である**エネルギー密度** (energy density) u を用いて

$$U(S, V, X_2, \cdots, X_t) = Vu(s, x_2, \cdots, x_t) \tag{4.42}$$

と表せる．言い換えれば，単純系では

$$u \equiv \frac{U(S, V, X_2, \cdots, X_t)}{V} \tag{4.43}$$

が，$s, x_2, \cdots, x_t$ なる t 個の変数の関数になる．だから，実際に u を求める際には，いきなりこの式の右辺を計算して，その結果を $s, x_2, \cdots, x_t$ の関数として表せばよい．さらに，定理 4.7 (p.93) と同様にして次のことが言える：

定理 4.11 単純系のエネルギー密度は，下に凸な関数である．

定理 4.9 から（あるいは上述の幾何学的解釈から）明らかなように，逆に $U = U(S, X_1, \cdots, X_t)$ から $S = S(U, X_1, \cdots, X_t)$ を一意的に導くこともで

14) 元のグラフが凸関数でも，微係数が定符号でない図 3.7 (p.64) のようなものだと，回転したグラフは一価関数にならないことに注意しよう．

きる．つまり，両者はまったく等価な情報を与え，どちらか一方が知れていれば，系の熱力学的性質はすべて予言できる．したがって，**どちらを基本関係式に選んでも等価**である．今までのように $S=S(U,X_1,\cdots,X_t)$ を基本関係式にして議論することを**エントロピー表示** (entropy representation) の議論，$U=U(S,X_1,\cdots,X_t)$ を基本関係式にして議論することを**エネルギー表示** (energy representation) の議論と言う．そして，前者の引数をエントロピーの自然な変数と呼んだのと同様に，後者の引数を**エネルギーの自然な変数**と呼ぶ．

3.5.1 項で述べたように，単純系の平衡状態はエントロピーの自然な変数 $U,X_1,\cdots,X_t$ を与えれば（実質的に）定まる．一方，エネルギーの自然な変数 $S,X_1,\cdots,X_t$ を与えると，式 (4.40) から U が定まるので，$U,X_1,\cdots,X_t$ を与えたのと同じことになる．したがって，$\boldsymbol{S,X_1,\cdots,X_t}$ **によっても単純系の平衡状態が（実質的に）定まる**．この意味でも，エネルギー表示の S, $X_1,\cdots,X_t$ はエントロピー表示の $U,X_1,\cdots,X_t$ と対応している．したがって，**状態空間** (state space) も，エントロピー表示では $U,X_1,\cdots,X_t$ を座標軸に持つ（仮想的な）空間だったが，エネルギー表示では $S,X_1,\cdots,X_t$ を座標軸に持つ（仮想的な）空間になる．

結局，3.5.1 項の議論から，**任意の系が与えられたとき，その部分系を成す単純系について，どちらかの表示の基本関係式が知れれば，系の熱力学的性質に関する完全な知識を得たことになる**．熱力学は，原理的にはエントロピー表示の基本関係式だけあれば十分なのだが，実際には問題に応じて便利な基本関係式（エネルギー表示や，後述する別の表示の基本関係式）を選んで議論するのが普通である．

なお，3.3.2 項でエントロピー表示の基本関係式についてしたのと同様な注意がエネルギー表示にも必要である．すなわち，U が，式 (4.40) のように $S,X_1,\cdots$ の関数として表してあれば基本関係式だが，もしも他の変数（たとえば温度や圧力）の関数として表したとしたら，それは一般には**基本関係式ではなく**，系の熱力学的性質に関する完全な知識は与えない（その理由は後の章で説明する）．

問題 4.13 V を固定したときの式 (4.37) の S のグラフを，U を横軸にして描け．そのグラフを見て，U から S が一意的に定まることを確かめよ（これにより，V の各々の値について $U=U(S,V)$ が一意的に定まることがわかる

から，結局すべての S, V について $U = U(S, V)$ が一意的に定まることがわかる．それがエネルギー表示の基本関係式である)．

問題 4.14　♠ 定理 4.9 を示せ．

♠ **補足**：$U(S, X_1, \cdots, X_t)$ は連続的微分可能か？

4.4 節で述べたように，$S, X_1, \cdots, X_t$ のなかには，その変域が，有限の側でも開区間になっているものがある．そのような変数のいずれかについて変域の端への極限をとったものは，極限操作で特異性が発生しうるので，要請 II-(iii) の良好な解析的性質を失うことがある．たとえば，$S \to 0$ の絶対零度極限（5.6 節）では，エネルギー表示の基本関係式 $U = U(S, X_1, \cdots, X_t)$ が（S の下限では S については右微分しかできないという単純なことではなく，S 以外の変数について）微分不能になる系が実在する．たとえば，絶縁体の U は N に関して，絶対零度では微分不能である．なぜなら，絶縁体の基底状態のエネルギーを E_G とすると，左微分 $= E_G(N) - E_G(N-1) =$ 価電子帯の頂上のエネルギーで，右微分 $= E_G(N+1) - E_G(N) =$ 伝導帯の底のエネルギーとなるからだ．しかしこれは「絶対零度」という名の極限をとったからだ．極限をとらなければ，絶縁体の U も連続的微分可能になっている．

第5章
示強変数

この章では単純系を考え，基本関係式 (3.8), (4.40) から「示強変数」を導きだす．導かれた示強変数たちの物理的意味は後の章で徐々に明らかになる．

5.1 エントロピー表示の示強変数

単純系を考える．記号の簡略化のために，$U = X_0$ と記す．要請 II-(iii) より，基本関係式 $S = S(X_0, X_1, \cdots, X_t)$ は連続な偏微分係数を有する[1]．それらに Π_k という記号を割り当てよう：

$$\Pi_k(X_0, X_1, \cdots) \equiv \frac{\partial S(X_0, X_1, \cdots)}{\partial X_k}. \tag{5.1}$$

ただし，後の議論で $X_1, X_2, \cdots$ として具体的に $V, N, \cdots$ 等を用いる場合は，$\Pi_V, \Pi_N, \cdots$ のように書くことにする．

平衡状態ごとに $X_0, X_1, \cdots, X_t$ の値は定まっているので，その関数である Π_k も，平衡状態ごとに値が定まっているマクロ変数である．これを，X_k に**共役** (conjugate) な**エントロピー表示の示強変数**と呼ぶ．その値も同じ文字 Π_k で表そう：

$$\Pi_k = \Pi_k(X_0, X_1, \cdots). \tag{5.2}$$

いつものように，左辺は示強変数 Π_k の値を表し，右辺はそれを $X_0, X_1, \cdots$ の関数として与える関数形を表す．

一般に，ℓ 次同次関数 f の偏微分係数については，式 (4.9) を x で偏微分す

---

1) ♠♠ もしも連続的微分可能性を要請しなかったとしても，定理 4.5 (p.92) より左右の偏微分係数は有するから，$\Pi_k(X_0, \cdots, X_k + 0, \cdots)$ と $\Pi_k(X_0, \cdots, X_k - 0, \cdots)$ が平衡状態ごとに値が定まっていることになる．そして，以下の議論の $\Pi_k(X_0, \cdots, X_k, \cdots)$ を $\Pi_k(X_0, \cdots, X_k \pm 0, \cdots)$ だと思えば，ほとんどの結果はそのまま成り立つ．次節で出てくる P_k についても同様である．

ると $\lambda f_x(\lambda x, \lambda y, \cdots) = \lambda^\ell f_x(x, y, \cdots)$ を得るので,

$$f_x(\lambda x, \lambda y, \cdots) = \lambda^{\ell-1} f_x(x, y, \cdots) \tag{5.3}$$

が言える．これは，たとえ左右の偏微分係数しか存在しない場合でも同様である．ゆえに,

> **数学の定理 5.1** ℓ 次同次関数 f の（左右の）偏微分係数は $(\ell - 1)$ 次同次関数である．

$S(X_0, X_1, \cdots)$ は 1 次同次関数であったから，この定理から $\Pi_k(X_0, X_1, \cdots)$ は 0 次同次関数である．つまり，平衡状態にある単純系においては，任意の正数 λ について

$$\Pi_k(\lambda X_0, \lambda X_1, \cdots, \lambda X_t) = \Pi_k(X_0, X_1, \cdots, X_t). \tag{5.4}$$

これは，**平衡状態にある単純系を分割しても ($\lambda < 1$)，同じ状態の系を持ってきて合併しても ($\lambda > 1$)，示強変数の値は変わらない**ことを示している．

この性質をもって一般の「示強変数」の定義とする流儀もあるが，2.6 節でも注意したように，そうすると示量変数を体積 V で割り算しただけの，示量変数の密度も示強変数になってしまう．そういう量と Π_k をきちんと区別しておかないと後で困るので，**本書では S（または U）の自然な変数に共役なものだけを示強変数と呼ぶ**．すなわち，エントロピー表示の示強変数 Π_k と，後述のエネルギー表示の示強変数 P_k だけを，**示強変数** (intensive variable) と呼ぶ．また，反対向きに，X_k を，Π_k や P_k に**共役な示量変数**と呼ぶ[2)]．

実は，$X_0 = U$ に共役な示強変数 Π_0 は，温度の逆数という特に重要な量であることが次節でわかる．そこで，特別な記号 B と**逆温度** (inverse temperature) という名前を割り当てることにする[3)]：

$$B \equiv \frac{\partial S(U, X_1, \cdots)}{\partial U}. \tag{5.5}$$

要請 II-(iii) によれば，B は正で下限は 0 で上限はなく，定理 4.8 (p.93) によれば U の減少関数である．つまり,

---

2) 2.6 節で述べたように，熱力学では相加変数と示量変数の区別はあまりしない．

3) B をボルツマン定数 $k_{\rm B}$ で割った $B/k_{\rm B}$ を，統計力学では β と書くことが多い．

定理 5.1　単純系では，逆温度 $B = B(U, X_1, \cdots, X_t)$ は U の関数としては連続な減少関数で，値は正で下限は 0 で上限はない．

この重要な結果は，後に様々なところで利用する．

問題 5.1　4.5 節の例について，B と Π_V を U, V の関数として求めよ．また，それらが 0 次同次関数であることを確認せよ．

5.2　エネルギー表示の示強変数

今度は，エネルギー表示の基本関係式 (4.40) について，前節と同様のことをやってみよう．今度は独立変数は $S, X_1, \cdots$ なので，（$U = X_0$ ではなく）$S = X_0$ と記す．

平衡状態にある単純系を考える．エネルギー $U = U(X_0, X_1, \cdot, X_t)$ は，定理 4.9 (p.99) より連続な偏微分係数を有する．これらに P_k という記号を割り当てよう：

$$P_k(X_0, X_1, \cdots) \equiv \frac{\partial U(X_0, X_1, \cdots)}{\partial X_k}. \tag{5.6}$$

ただし，後の議論で $X_1, X_2, \cdots$ として具体的に $V, N, \cdots$ 等を用いる場合は，$P_V, P_N, \cdots$ のように書くこともある．

平衡状態ごとに $X_0, X_1, \cdots, X_t$ の値は定まっているので，その関数である P_k も，平衡状態ごとに値が定まっているマクロ変数である．これを X_k に**共役** (conjugate) な**エネルギー表示の示強変数**と呼ぶ．その値も同じ文字 P_k で表すと，

$$P_k = P_k(X_0, X_1 \cdots). \tag{5.7}$$

左辺は示強変数 P_k の値を表し，右辺はそれを $X_0, X_1, \cdots$ の関数として与える関数形を表す．Π_k の場合と同様に，これは 0 次同次関数である．つまり，Π_k と一緒にして述べると，

定理 5.2 単純系においては，任意の正数 λ について

$$\Pi_k(\lambda U, \lambda X_1, \cdots, \lambda X_t) = \Pi_k(U, X_1, \cdots, X_t), \tag{5.8}$$

$$P_k(\lambda S, \lambda X_1, \cdots, \lambda X_t) = P_k(S, X_1, \cdots, X_t). \tag{5.9}$$

したがって，平衡状態にある単純系を分割しても，同じ状態の系を持ってきて合併しても，Π_k や P_k の値は変わらない．

$X_0 = S$ に共役な示強変数 P_0 は特に重要なので，特別な記号 T と**温度** (temperature) という名前を割り当てる：

$$T(S, X_1, \cdots) \equiv \frac{\partial U(S, X_1, \cdots)}{\partial S}. \tag{5.10}$$

本書の論理の組立てでは，温度を既知のものとしては扱わず，この段階まで理論に持ち出さなかった．したがって，**読者はここではじめて温度なるものに出会ったことになる**．ここで定義された温度が，普段我々が温度と呼んでいるものと（原点の選び方を除いて）一致することは 13.6 節で説明する．

さて，定理 4.9 (p.99) より，温度について次の重要な性質がわかる：

定理 5.3 単純系では，温度 T を $S, X_1, \cdots, X_t$ の関数として表した $T(S, X_1, \cdots, X_t)$ は，S の関数としては連続な増加関数（つまり強減少しない）で，値は正で下限は 0 で上限はない．また，（S は U の連続的微分可能な強増加関数だから）T を $U, X_1, \cdots, X_t$ の関数として表した $T(U, X_1, \cdots, X_t)$ も同様に，U の関数としては連続な増加関数で，値は正で下限は 0 で上限はない．

この定理より常に $T > 0$ だから，熱力学における温度は，日常生活で用いる**摂氏温度**とは，少なくとも原点の位置が異なっている．特に両者の区別を強調する必要があるときには，熱力学における温度を**絶対温度** (absolute temperature) と呼ぶ．物理学では，絶対温度しか使わないので，**単に「温度」と言えば絶対温度のことである**．また，**零度**（摂氏零度との違いを強調するときは**絶対零度**とも言う）というのは，しばしば $T = 0$ と略記してしまうが $T > 0$ よりそれはありえないので，**実際には $T \to +0$ の極限のこと**である．

温度の単位は，その定義 (5.10) からわかるように，U と S の単位の選び方

と関係している．歴史的には先に U と温度の単位が決まっていたので，それによって S の単位が決まった．温度の単位はいろいろあるのだが，今日では**ケルビン** (K) が標準である[4)]．それは，水と氷と水蒸気が共存するような平衡状態である「水の**三重点** (triple point)」（詳しくは 15.2 節）の温度を利用して，次式で定義される：

$$\text{下限を } T = 0\ \text{K} \text{ とし，水の三重点で } T = 273.16\ \text{K} \text{ とする．} \tag{5.11}$$

この意味は，まず温度の下限に 0 K という目盛りを書き込み，次に水の三重点の温度に 273.16 K を書き込み，最後にそこが 273.16 K になるように等間隔の目盛りを全体に入れなさい，ということである．温度の単位をこのように決めたので，式 (5.10) から必然的に **S の単位は J/K になる．**

ちなみに摂氏温度 $T_{\text{セ}}$ は，現在では絶対温度 T を用いて次のように再定義されている：

$$T_{\text{セ}}/℃ = T/\text{K} - 273.15. \tag{5.12}$$

たとえば水の三重点の摂氏温度は 0.01℃ になる．また，右辺の T/K の係数が 1 なので，T と $T_{\text{セ}}$ で目盛りの間隔は同じになる．したがって，温度の差だけが効いてくる場合には，$T_{\text{セ}}$ と T のどちらを使っても同じことになる．しかし，温度の絶対値が効いてくる問題では，うっかり $T_{\text{セ}}$ を使ってしまうとまったく間違った答えがでる．だから，**常に T を使うことを勧める．**

エネルギー表示の示強変数には，温度以外にも，なじみのある記号と名前が付いているものが多い．たとえば，体積 V に共役な示強変数 P_V の符号を反転したものを**圧力** (pressure) と呼び，普通は P と書く．つまり，

$$P \equiv -P_V = -\frac{\partial U(S, V, \cdots)}{\partial V}. \tag{5.13}$$

8.7 節で示すように，このように定義された圧力は，力学的に式 (2.2) で定義された圧力と等しい．また，物質量 N に共役な示強変数 P_N を**化学ポテンシャル** (chemical potential) と呼び，普通は μ と書く．つまり，

$$\mu \equiv P_N = \frac{\partial U(S, V, N, \cdots)}{\partial N}. \tag{5.14}$$

μ の物理的意味は 7.3 節や 8.3 節などで述べる．

---

4)　かつてはケルビン度 (°K) を使ったが，今は絶対温度に「度」は付けない．

例 5.1 5.4 節で述べるように，1 成分気体を容器に入れた単純系の，エネルギーの自然な変数は S, V, N である．したがって，エネルギー表示の示強変数は，

$$T = T(S, V, N),\ P = P(S, V, N),\ \mu = \mu(S, V, N) \tag{5.15}$$

の 3 つであり，右辺の関数はいずれも 0 次同次式である：

$$\begin{aligned} T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) &= T(S, V, N), \\ P(\lambda S, \lambda V, \lambda N) &= P(S, V, N), \\ \mu(\lambda S, \lambda V, \lambda N) &= \mu(S, V, N). \end{aligned} \tag{5.16}$$

ゆえに，この系をいくら分割しても，合併しても，温度・圧力・化学ポテンシャルの値は変わらない． ■

ところで，式 (5.10) の右辺に $X_1 = V$ として式 (4.42) を代入すると，$S = Vs$ だから，

$$T = \left(\frac{\partial(Vu)}{\partial(Vs)}\right)_{V, X_2, \cdots, X_t} = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{V, X_2, \cdots, X_t} = \frac{\partial u(s, x_2, \cdots, x_t)}{\partial s}. \tag{5.17}$$

つまり，T はエネルギー密度 u をエントロピー密度 s で偏微分したものとしても表せる．そのことから，T が実は示量変数の密度 $s, x_2, \cdots, x_t$ だけの関数であることもわかる：

$$T = T(s, x_2, \cdots, x_t). \tag{5.18}$$

さらに，エネルギー密度 u と $x_2, \cdots, x_t$ を与えれば $s = s(u, x_2, \cdots, x_t)$ も定まるから，T は $u, x_2, \cdots, x_t$ だけの関数としても表せる：

$$T = T(u, x_2, \cdots, x_t). \tag{5.19}$$

これは他の示強変数についても同様だから[5)]，次のことがわかる：

5) ♠P については，$s = S/V, n = N/V$ などと密度を V で割り算したもので定義したために，$S, N, \cdots$ を固定して V で微分するときに $s, n, \cdots$ が固定されず，式 (5.17) のような簡単な計算は成り立たない．それでも定理は成り立つ．

定理 5.4 エネルギーの自然な変数が $S, V, N, \cdots, X_t$ であるような単純系の示強変数（$T, P, \mu, \cdots$ や $B, \Pi_V, \Pi_N \cdots$）は，$s \equiv S/V$, $n \equiv N/V$, $\cdots$, $x_t \equiv X_t/V$ だけの関数としても表せるし，$u \equiv U/V$, n, $\cdots$, x_t だけの関数としても表せる．

したがって，たとえば $U(S,V,N)$ を微分して得られる $T(S,V,N)$, $P(S,V,N)$, $\mu(S,V,N)$ を整理すると，必ず s,n だけの関数になっているのである：

$$T = T(s,n),\ P = P(s,n),\ \mu = \mu(s,n). \tag{5.20}$$

♠ **補足**：負の温度

「負の温度」という言葉がある．たとえば，「レーザーでは，電子系が負の温度状態になっている」などと言う．この負の温度というのは，温度の概念を非平衡状態に拡張した場合に出てくるものであり，平衡状態を相手にする限りは，温度は負にはならない．ところが，統計力学で用いられるモデル（イジングモデルなど）のなかには，平衡状態でも温度が負になる領域をもつモデルが少なからずある．しかし，それは単にその領域でモデルが破綻しているだけであって，統計力学や熱力学が間違っているわけではない．そのようなモデルの結果は，温度が正になる領域だけを採用するのが通例である．物理の理論では，**計算のしやすさを優先してモデルを選ぶと，とかくこのような不整合が生ずる**ものなので，**採用したモデルが，自分が興味のある現象に関して正しい結果を与えうるかどうかの検討がいつも必要**である．これに関連する事項を16.2 節でも述べる．

5.3 わずかに異なる平衡状態の比較

熱力学では，わずかに異なる 2 つの平衡状態を比較することが多い．本節でもそれを単純系について行い，有用な公式を得る．

5.3.1 エネルギー表示

まずはエネルギー表示で考えよう．単純系のエネルギーの自然な変数は $S, X_1, \cdots, X_t$ であり，平衡状態ごとにこれらの値は定まっている．表式を簡

単にするために，$S = X_0$ と書こう．

エネルギーの自然な変数の値が $X_0, \cdots, X_t$ である平衡状態と，これらとわずかに異なる値 $X_0 + dX_0, \cdots, X_t + dX_t$ である平衡状態を考える．後者と前者の U の値の差は，基本関係式 (4.40) を用いて，$U(X_0 + dX_0, \cdots, X_t + dX_t) - U(X_0, \cdots, X_t)$ と計算できる．$U(X_0, \cdots, X_t)$ は連続的微分可能だから，数学の定理 1.1 (p.16) より，この差は $(dX_0, \cdots, dX_t) \equiv d\vec{X}$ の 1 次式で近似できる：

$$U(X_0 + dX_0, \cdots, X_t + dX_t) - U(X_0, \cdots, X_t) = dU + o(|d\vec{X}|). \quad (5.21)$$

ただし，dU は 1 次微分である：

$$dU \equiv \sum_{k=0}^{t} \frac{\partial U(X_0, X_1, \cdots, X_t)}{\partial X_k} dX_k. \quad (5.22)$$

示強変数の定義式 (5.6) を用いると，これは次のように書ける：

$$dU = \sum_{k=0}^{t} P_k dX_k \quad (5.23)$$

$$= TdS + \sum_{k=1}^{t} P_k dX_k \quad (5.24)$$

$$= TdS - PdV + \mu dN + \cdots. \quad (5.25)$$

このように，エネルギーの自然な変数の値がわずかに異なるような 2 つの平衡状態におけるエネルギーの差は，$d\vec{X}$ の 1 次までの精度で，

$$dU = \sum(\text{各示強変数の値}) \times (\text{それに共役な示量変数の値の差}) \quad (5.26)$$

のように表せる．おいおいわかるように，これは非常に役に立つ表式である．

例 5.2 2 種類の気体 A, B が混ざった系では，エネルギー的基本関係式 $U = U(S, V, N_A, N_B)$ に対して，

$$dU = TdS - PdV + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B. \quad (5.27)$$

ただし，μ_A, μ_B はそれぞれの気体粒子の化学ポテンシャルである：

$$\mu_A \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N_A}\right)_{S,V,N_B}, \qquad \mu_B \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N_B}\right)_{S,V,N_A}. \quad (5.28)$$

■

5.3.2 エントロピー表示

同じことを，今度はエントロピー表示で分析してみよう．単純系のエントロピーの自然な変数は $U, X_1, \cdots, X_t$ であり，平衡状態ごとにこれらの値は定まっている．表式を簡単にするために，$U = X_0$ と書こう．

エントロピーの自然な変数の値が $X_0 + dX_0, \cdots, X_t + dX_t$ であるような平衡状態と，$X_0, \cdots, X_t$ であるような平衡状態との S の値の差は，基本関係式 (3.8) を用いて $S(X_0 + dX_0, \cdots, X_t + dX_t) - S(X_0, \cdots, X_t)$ と計算できる．$S(X_0, \cdots, X_t)$ は連続的微分可能だから，数学の定理 1.1 (p.16) より，この差は $(dX_0, \cdots, dX_t) \equiv d\vec{X}$ の 1 次式で近似できる：

$$S(X_0 + dX_0, \cdots, X_t + dX_t) - S(X_0, \cdots, X_t) = dS + o(|d\vec{X}|). \quad (5.29)$$

ただし，dS は 1 次微分である：

$$dS \equiv \sum_{k=0}^{t} \frac{\partial S(X_0, X_1, \cdots, X_t)}{\partial X_k} dX_k. \quad (5.30)$$

エントロピー表示の示強変数の定義式 (5.1) を用いると，これは次のように書ける：

$$dS = \sum_{k=0}^{t} \Pi_k dX_k \quad (5.31)$$

$$= BdU + \sum_{k=1}^{t} \Pi_k dX_k \quad (5.32)$$

$$= BdU + \Pi_V dV + \Pi_N dN + \cdots. \quad (5.33)$$

♠ **補足**：エントロピー表示の示強変数を使うと便利な場面

エネルギー表示の示強変数の方がなじみ深いが，進んだ考察をする際には，むしろエントロピー表示の示強変数を使う方が便利なことが多い．たとえば，熱力学を非平衡状態に拡張する試みをする際には，P_k ではなく Π_k を使うことが多い．なぜなら，たとえば X_0 に共役な示強変数である T, B について言えば，理論を非平衡状態に拡張して負の温度を定義しようとするとき，B で見ると，負温度状態への連続的移行は $B = +0 \to -0$ のようにきちんと連続になる．ところがこれを T で見ると，（$T \to +0$ は $B \to +\infty$ にあたり，$T \to +\infty$ は $B \to +0$ にあたるので）$T = +\infty \to -\infty$ のようにひどく不連続になってしまう．したがって，このような考察をする場合は，T よりも B を

用いる方が便利なのである．これからもわかるように，本来は**温度は B で測る方が自然**であり，T を使うのは歴史的な理由にすぎない．

5.3.3 P_k と Π_k の換算

エネルギー表示とエントロピー表示は裏表の関係にあり，どちらの表示でも，ほとんど同じように論理が展開できる．しかし，どちらの表示を用いるかで，自然な変数のうちの X_0 が異なる．それさえ忘れなければ，どちらで計算しても同じ最終結果が得られる．つまり，最終結果（実験と直接比較できる結果）においては，すべての示量変数（自然な変数に含まれないものも含む）の値が両者で一致し，示強変数の値も，Π_k から P_k を（あるいは逆に P_k から Π_k を）求めてやればすべて一致する．その換算式を求めるには，式 (5.24) を変形した

$$dS = \frac{dU}{T} - \sum_{k=1}^{t} \frac{P_k}{T} dX_k \tag{5.34}$$

と式 (5.32) を等値すればよい．両式で，$dU, dX_1, dX_2, \cdots$ は独立に変化させられるから，

$$B = 1/T, \tag{5.35}$$

$$\Pi_k = -P_k/T \quad (k \geq 1) \tag{5.36}$$

であるとわかる．これを見ると，B は温度の逆数になっている．だから「逆温度」と呼ばれるわけだ．また，Π_V, Π_N が，P, μ と次の換算式で結ばれていることもわかる：

$$\Pi_V = -P_V/T = P/T, \tag{5.37}$$

$$\Pi_N = -P_N/T = -\mu/T. \tag{5.38}$$

問題 5.2 4.5 節の例について，以下の問いに答えよ．

(i) 式 (5.35) と，問題 5.1 (p.105) の解を利用して，U を T, V の関数として表してみよ．

(ii) 温度が $k_{\rm B}T \gg \epsilon$ を満たすほど高いときには，U が T と V に比例するようになることを示せ．

5.4　例——理想気体

気体は，それを構成する分子間の平均距離が，分子間相互作用の到達距離に比べてずっと大きいので，分子間相互作用が気体の性質に及ぼす影響は小さい．そこで，理想極限として，まったく分子間相互作用がないという仮想的な（実在しない）気体を考え，**理想気体** (ideal gas) と呼ぶ[6]．実在の気体は理想気体ではないが，温度があまり低くなく，密度も薄いような状況では，近似的に理想気体と見なせる気体は多いので，気体の性質を考えるうえでのよい出発点になる[7]．その理想気体について，前節までに述べたことを適用してみよう．すると，高校でおなじみの結果がぞろぞろと出てくるのだが，注意して欲しいのは，**それらの結果は理想気体だけに成り立つ結果だから，他の物質には決して適用できない**ということである[8]．

まずはエントロピー表示で考察しよう．原子 1 個から成る分子のことを**単原子分子**と呼び，原子 2 個から成る分子を **2 原子分子**と呼ぶ．もっと多くの原子から成る分子は**多原子分子**と呼ぶ．また，1 種類の分子より成る理想気体を **1 成分理想気体**と呼ぶ．1 成分理想気体であれば，分子の種類に関係なく，そのエントロピーの自然な変数は U, V, N である．そして，**量子論などの効果が効いてくるような低温を除けば**，エントロピー表示の基本関係式は，U の原点を分子の運動エネルギーの原点に選んだときに（したがって $U > 0$），次のようになることが知られている：

$$S = \frac{N}{N_0} S_0 + RN \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N_0}{N} \right)^{c+1} \right]. \qquad (5.39)$$

ここで S_0 は，U, V, N が適当に選んだ値 U_0, V_0, N_0 であるときのエントロピー

6) ♠ ここでは，現実の物理系の理想極限として理想気体を定義した．一方，「基本関係式が (5.39) で与えられる気体」と定義する立場もある．形式論としては後者の方がすっきりしているのだが，筆者は，そのように現実の物理系よりも形式論が先にくるような論じ方は，（数学ならいいが）自然科学である物理の理論としては好きでない．

7) ♠ 実は，分子間相互作用がまったくないと，「自由度が巨大なだけではなく非線形な相互作用があり…」というマクロ系の特徴を失ってしまうので，たとえば，孤立系にして放っておくと平衡状態へ移行するという熱力学の要請を満たさなくなる．それにもかかわらず，理想気体が実在気体のよい近似になっているのは，実在気体がいったん平衡状態に達してしまえば，その熱力学関数には，弱い分子間相互作用はほとんど寄与しないからである．詳しくは，出版予定の拙著『統計力学の基礎』で解説する．

8) 試験をすると，理想気体の結果を適用して間違えまくる答案がかなりある！

の値 $S(U_0, V_0, N_0)$ である．また，N は mol を単位にしており，R は気体定数（4.5 節）である．さらに，c は分子の内部運動の自由度で決まる正定数で，単原子分子より成る理想気体（**単原子理想気体**）では自由度が小さいので $c = 3/2$ という最小値をとり，2 原子分子より成る理想気体では数百 K ぐらいまでは $c \simeq 5/2$ である（高温になるともっと大きくなる）．多原子分子より成る理想気体では c はさらに大きくなる．しばしば，c の代わりに

$$\gamma \equiv 1 + 1/c \tag{5.40}$$

という定数も用いられる．後に 13.2 節で，これが「定圧熱容量」と「定積熱容量」の比に等しいことを見る．上記の基本関係式が 4.1.2 項，4.1.3 項，4.3 節で述べたことを満たすことは，問題にしておく：

問題 5.3　理想気体の $S(U, V, N)$ が 1 次同次関数であることを示せ．

問題 5.4　理想気体の S の密度 $s = S/V$ を求め，それがエネルギー密度 $u \equiv U/V$ と物質量密度 $n \equiv N/V$ だけの関数になっていることを確かめよ．

問題 5.5　理想気体の $S(U, V, N)$ が，U についても V についても N についても上に凸であることを示せ．

つづいて，示強変数を求めてみよう．まず，逆温度が $B = cRN/U$ と求まる．これは，定理 5.1 を明らかに満たしているが，理想気体の特殊性として，U, V, N の 3 変数のうちの V には依存していない．この式は，式 (5.35) を用いれば，

$$U = cRNT \tag{5.41}$$

とも書ける．これは高校で習った人も多いだろう．次に Π_V を求めると，$\Pi_V = RN/V$．この式は，式 (5.37) を用いれば，

$$PV = RNT \tag{5.42}$$

とも書ける．一般に，P, V, N, T の間の関係式を**状態方程式** (equation of state) と呼ぶが，式 (5.42) はまさに高校で習う理想気体の状態方程式である．同様にして Π_N や μ も求まるが，省略する．

ここで，状態方程式 (5.42) だけ知っていても，式 (5.39) も (5.41) も決して

導けないことに注意しよう．逆に，基本関係式 (5.39) だけ知っていれば，式 (5.41) も (5.42) も，（後の章で述べるような）それ以外の熱力学的性質もすべて導ける．このように，**1 本の状態方程式よりも，1 本の基本関係式の方が，はるかに情報が多い**のである．また，エネルギーが T, N の関数として表されている式 (5.41) だけ知っていても，式 (5.39) も (5.42) も決して導けない．前に注意したように，**U をその自然な変数（今の場合は S, V, N）の関数として表してあれば基本関係式だが，それ以外の変数の関数として表したものは，一般には基本関係式ではないのだ．**

最後に，エネルギー表示でやってみよう．エネルギーの自然な変数は，S, V, N になる．エネルギー表示の基本関係式 $U = U(S,V,N)$ を求めるには，式 (5.39) を U について逆に解けばよい．それはただちにできて，

$$U = U_0 \left(\frac{N}{N_0}\right)^{\gamma} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma-1} \exp\left[\frac{\gamma-1}{R}\left(\frac{S}{N} - \frac{S_0}{N_0}\right)\right]. \tag{5.43}$$

これを偏微分すればエネルギー表示の示強変数が求まり，状態方程式も求まる．それは問題にしておこう：

問題 5.6 理想気体の T, P を S, V, N の関数としてそれぞれ求め，その結果から式 (5.41), (5.42) を導け．

5.5 例——光子気体

理想気体とは相互作用の無視できる粒子たちからなる気体のこと，と述べたが，ここまでに述べた理想気体は，実は総質量に比例する物質量を持つことも（分子の速さが光の速度よりずっと遅いことも）仮定していた．では，質量も物質量も持たない（つまり変数 N を持たない）理想気体はどうなるのか？その代表例は，**光子気体** (photon gas) である[9]．これは，内部に真空の空洞を持つ（空洞を囲む部分は十分に厚くて光を透過しないような）物体が平衡状態にあるときに，その空洞の内部を満たす電磁波のことであり，**空洞放射** (cavity radiation) とも言う（詳しくは下の補足）．電磁波のような**波であって**

9) ♠p.28 の補足で述べたように，物質量は一般的な意味での charge の総和であり，一般には総質量とは異なる．光子は質量もないが charge も持たないので，変数 N を持たない．いわゆる光子数はどうかというと，総光子数は，保存量でもないし，物質量 N とは違って，平衡状態では U, V を与えれば一意的に値が決まってしまう従属変数にすぎない．

も，マクロには熱力学に従うのである[10]．

光子気体のエントロピーの自然な変数は，N がないのだから U, V である．したがって，光子気体は N に共役な示強変数である $\boldsymbol{\mu}$ **を持たない**．通常はこの事実を，あたかも μ を持っているように考えて，「N がまったく自由に変化できるので $\mu = 0$ である」などと表現する[11]．そして，基本関係式は次式で与えられる：

$$S = \Omega U^{3/4} V^{1/4}. \tag{5.44}$$

ただし，Ω は正定数であり，ステファン-ボルツマン (Stefan-Boltzmann) 定数と呼ばれる定数 $\sigma(= \pi^2 k_{\mathrm{B}}^4 / 60\hbar^3 c^2 \simeq 5.7 \times 10^{-8}\ \mathrm{kg/s^3K^4})$ と光速 c ($\simeq 3 \times 10^8$ m/s) を用いて次のように表せる：

$$\Omega = \frac{16\sigma}{3c} \left(\frac{c}{4\sigma} \right)^{3/4}. \tag{5.45}$$

これらの式から，たとえば次の結果が得られる（下の問題）：

$$U = \frac{4\sigma}{c} T^4 V, \quad P = \frac{4\sigma}{3c} T^4 = \frac{1}{3} u \quad (u \equiv U/V). \tag{5.46}$$

この光子気体の圧力 P は，分母に光速という大きな定数があるために，通常の実験条件ではきわめて小さい．

以上の結果が，通常の理想気体とは何もかも違っていることに注意して欲しい．特に，**理想気体の式で $\boldsymbol{N = 0}$ とおいても光子気体の式にはならない．** なお，下の補足で述べるように，空洞放射の強度や波長分布は，どんな波長の電磁波も完全に吸収する（反射しない）ような[12]理想的な物質である**黒体** (black body) から放射される電磁波と一致するので，しばしば**黒体放射**とも言う．

問題 5.7 式 (5.46) を導け．

---

10) ♠ ちなみに，場の量子論では物質も電磁波も「場」という一種の波である．

11) N の意味を考えるとこれは論理的とは言いかねるが，N を持たないことを「S が N に依らない」と強引に解釈すれば，「S を N で偏微分すると 0 になるので $\mu = 0$」と解釈できなくもない．

12) これは「どんな波長の電磁波も放出できる」と等価である．なぜなら，量子論によると，ある波長の電磁波を吸収しやすい物質は，（適当にエネルギーを与えてやれば）同じ波長の電磁波を放出しやすいことが示せるからだ．

♠ **補足**：光子気体の特殊性と黒体放射

光子気体は，熱力学や統計力学のなかでやや特殊な位置を占めている．光子気体も理想気体も，実際の物理系を理想化したものであるが，光子気体の方は，そもそもその実際の物理系が[13]，熱・統計力学的に特殊なのだ．

理想気体の現実版である実在気体では，粒子間の相互作用による衝突は頻繁に起こり，1 個の粒子が衝突せずに走れる平均距離は，容器のサイズよりもずっと短い．このため，容器の壁の凸凹によるランダムな散乱に頼らずとも，気体粒子同士の散乱で平衡状態に達する．したがって容器は，単に気体粒子の行動範囲を制限するだけの役割しかない．これに対して電磁波（光）は，現実の系でも，真空中であれば光子同士の相互作用はほぼ完全に無視できて，1 個の光子が衝突せずに走れる平均距離は，容器（空洞）のサイズよりもずっと長い．このため，容器を成す物質が電磁波を吸収・放射することではじめて，「空洞中の電磁波 + 容器を成す物質」という系の平衡状態に到達できるのである．このときの空洞中の電磁波，すなわち**空洞放射**が，**光子気体**である．

空洞放射を観察するには，容器に，平衡状態を乱さない程度の小さな穴を開けて，そこから覗けばよい．その穴からは電磁波が漏れ出すが，容器を熱浴（10.2 節）に浸けて温度を一定に保っておけば，平衡状態が保たれる．ちょうど漏れ出る分だけの電磁波が，空洞を囲む壁全体から放射されて，空洞内部が常に一定の状態に保たれるのだ．このようにして測定された空洞放射の波長分布が，量子論の発見の重大なヒントになった．

ところで，穴から漏れ出る電磁波の強度も波長分布も，同じ温度の（どこかにポンと置いた）黒体から放射される電磁波，すなわち**黒体放射**のそれらと一致することを G. Kirchhoff は示した．そのため，空洞放射と黒体放射はほとんど同義語のように使われている．ただし，空洞とは違って，黒体というのは実在しない仮想的な物体である．実在の物質は，電磁波の吸収のしやすさが電磁波の波長によって異なり，どんな波長の電磁波も完全に吸収してしまうような物質（黒体）は存在しない．そのため，（どこかにポンと置いた）物質から放射される電磁波の強度や波長分布は空洞放射とは一致せず，物質により異なる．それにもかかわらず，空洞中の電磁波であれば，容器の物質の種類に依らずに同じ平衡状態になるのだ．これは，脚注 12 で述べた「吸収しやすい =

13) ♠♠ 文献 [7] では，理想化された光子気体が，ここに書いたのとは別の数理的な理由で特殊だと言っているが，本書の理論体系では，数理的には何の特殊性もない．

放射しやすい」という関係と，空洞の中で電磁波が何度も壁に反射されるためだが，詳しく説明する紙面はない．

なお，厳密に言うと，どんな物質でも電磁波を放出するので，本当は物質単独の平衡状態はありえず，物質 + 電磁波 の平衡状態を考える必要がある．しかし，通常の実験条件では，物質の S の方が電磁波の S よりも圧倒的に大きいので，後者を無視する近似がよく成り立つのである．

5.6 ネルンスト-プランクの仮説

さて，温度を定義したので，ここで**ネルンスト-プランク**（Nernst-Planck）**の仮説**（しばしば**熱力学第三法則**とも呼ばれる）を説明しておく．それは，絶対零度ではエントロピーがゼロになる，ということである[14)]：

ネルンスト-プランクの仮説（熱力学第三法則）

単純系において，エントロピーの自然な変数 $U, X_1, X_2, \cdots$ のうち $X_1, X_2, \cdots$ が有限にとどまるようにして $T \to +0$ の極限をとると，必ず $S \to 0$ となる．

ここで，「$X_1, X_2, \cdots$ が有限にとどまるようにして」という但し書きを付けたのは，$T \to +0$ とする際に同時に $X_1, X_2, \cdots \to \infty$ にするような変な極限を排除するためである．そのような極限は，温度を下げると同時に物質の量を増やしてゆくということだから，物理としては馬鹿げた極限である．

定理 5.3 (p.106) により，T を減らすほど S は小さくなる．そして，同定理より $T > 0$ だから，$T \to +0$ で S は下限に達する．したがって，上記の仮説は，**その S の下限が，物質の種類にも依らず，$X_1, X_2, \cdots$ の値にも依らず，物質がどんな相にあるかにも依らず，いつもゼロだ**ということを主張している．この一見不思議な仮説は，経験上，ほとんどの系について成り立っている[15)]．その統計力学的・量子論的な理由は下の補足に書いておいた．

特に，化学反応が起こるようなケースで，この仮説はとても便利である．化

14) ♠ ゼロでなくても，共通の定数 × 物質量であればよいのだが，その共通の定数をゼロにとるのが一番便利なので，そのように選ぶ習慣である．

15) ♠ ガラスのような系では成り立たないが，それは，ガラスは平衡状態に向かう途中で固まってしまって真の平衡状態に達していないからだと解釈できる．

学反応では物質が移り変わるが，その場合にも，エントロピーの原点を共通化できるからである．しかし，この仮説がないと熱力学が立ちゆかない，という性格のものではない．熱力学の理論体系そのものは，要請 I, II だけあれば組み上がるからだ．その場合，上記の仮説は，「与えられた様々な物質の基本関係式を見てみたら，なぜかどれも満たしている性質」ということになる．熱力学の立場では，基本関係式は，理論の「外から」実験などにより与えられるものであるから，こう考えても構わないわけだ．

問題 5.8 4.5 節の例と光子気体について，この仮説が成り立っていることを示せ．一方，理想気体ではこの仮説が成り立っていないことを示せ．

この問題で見たように，理想気体の基本関係式 (5.39) はこの仮説を満たさないが，その理由は，式 (5.39) が，分子間相互作用も量子論の効果もまったく効かないという理想極限で成り立つ式にすぎないからである．現実の気体は，温度が低くなると，分子間相互作用も量子論の効果も無視できなくなるので，基本関係式が (5.39) からずれてきて，上記の仮説が成り立つようになる．

♠♠ **補足**：ネルンスト-プランクの仮説が成り立つ訳

統計力学では「ネルンスト-プランクの仮説が成り立つのは量子効果のためである」と説明するのが普通である．つまり，式 (3.39) において，エネルギー U を小さくするにつれて，そのエネルギーを持つ量子状態の数 $W(U, V, N)$ が減り，ついには $\ln W$ が $o(V)$ になってしまう，と言うのである（そうすると，式 (16.4) より $S = 0$ になる）．たしかに，もっともらしいモデルではすべてそのようになっている．しかし，量子系でありさえすれば何でもよいかというと，$\ln W$ がもっと大きく（$O(V)$ に）なるような量子系のモデルも簡単に作れるので，ノーである．だから，高い視点から眺めてみると，**量子論のモデルと，そこで扱う状態たちは，ネルンスト-プランクの仮説を満たすように選ぶべし**と，逆に熱力学が量子論に制限を課している，と見ることもできる (16 章参照)．

5.7 ♠♠ 離散変数での微分や「わずかに異なる平衡状態」の意味

この節は，離散変数である N で微分することや，「わずかに異なる 2 つの平衡状態」について疑問を持った読者のための節である．結論から言うと「問題はない」ということなので，別段疑問に思わない読者は次節に飛んでよい．話をわかりやすくするために，エントロピーの自然な変数が U, V, N であるような単純系について説明するが，一般化は容易であろう．

離散変数である N で微分することが妥当である理由は，物理的には，もともと p.3 の補足で述べたように有限の有効桁数で考えているから N が離散的か連続的かは区別が付かず，N を連続変数として扱っても構わないからだ．見方を変えると，通常の実験では区別が付かないような違いにはビクともしない理論であったからこそ，物質が原子から成っているか否か（すなわち N が離散変数か否か）が定かではなかった時代にも，確固たる理論として熱力学が建設できたのである．

数学的には次のようになる．N が離散的であることを強調するために，N は「個」で数える．仮に，$S(U, V, N)$ が任意の正の実数 N について定義できていたとすると，

$$\Pi_N(U, V, N) = \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial N} = V \frac{\partial s(u, n)}{\partial N} = \frac{\partial s(u, n)}{\partial n}. \tag{5.47}$$

ここで，$s(u, n)$ はエントロピー密度

$$s(u, n) = S(U, V, N)/V \qquad (u = U/V,\ n = N/V) \tag{5.48}$$

である．$s(u, n)$ は，u, n の値が同じであれば，V の値に依らない．したがって，いったん式 (5.48) において，u, n を有限に保って $V \to \infty$ にする（U, N も同時に無限大にする）極限をとっておけば，u, n の連続的な値について $s(u, n)$ が定義できる．そうしておいてから，式 (5.47) の中間をスキップした

$$\Pi_N(U, V, N) = \frac{\partial s(u, n)}{\partial n} \tag{5.49}$$

を採用すれば，この式は数学的にもまったく問題ない式である．$\dfrac{\partial S(U, V, N)}{\partial N}$ という表式もこの式の右辺を意味すると考えればよい．つまり，「$S(U, V, N)$ を N で微分する」$=$「$s(u, n)$ を n で微分する」ということになっている．前に述べたように，**基本関係式の内容はすべて $s(u, n)$ が背負っているので，**

$S(U,V,N)$ について議論していることは，実は $s(u,n)$ について議論していることになる．$s(u,n)$ ならば n が連続値を持つ $V\to\infty$ の極限でも定義されているので，微分することに何の問題もないのである．

また，「わずかに異なる 2 つの平衡状態」についても，次のような疑問を抱かれるかもしれない．2 つのマクロ状態が「同じ」というのは，マクロ変数の値の差が無視できるほど小さいことを言うのであった．であれば，「わずかに異なる」2 つの状態は同じ状態ではないのか？　同じ状態だとすると，エントロピーの自然な変数が，(U,V,N) という値を持つ平衡状態と，$(U+dU,V,N)$ という値を持つ平衡状態を比べて，その 1 次微分が $B(U,V,N)dU$ である，という議論はどういう意味か？　これらの疑問に対する一番簡単な答えは，「単に関数 $S(U,V,N)$ の解析的性質を調べている」ということであるが，もっと物理的な答えはやはり式 (5.48) を用いる．すなわち，「(U,V,N) という値を持つ平衡状態と，$(U+dU,V,N)$ という値を持つ平衡状態」の意味は，「エネルギー密度と物質量密度が，(u,n) という値を持つ平衡状態と，$(u+du,n)$ という値を持つ平衡状態」という意味だとするのである．そうであれば，du を V に無関係な微小量にとれば $dU=Vdu=O(V)$ となり，これはマクロ極限でも無視できない違いなので上記の疑問は氷解する．このとき，$dU=O(V)$ が大きいのでテーラー展開の収束性が心配になるかもしれないが，実は

$$S(U+dU,V,N)-S(U,V,N)=V\left[s(u+du,n)-s(u,n)\right] \qquad (5.50)$$

の $s(u+du,n)-s(u,n)$ を du の冪に展開しているのだから，大丈夫である．ここでもやはり，「$S(U,V,N)$ について議論していることは，実は $s(u,n)$ について議論している」ということが本質である．

第6章 仕事と熱——簡単な例

この章では，「(マクロに見た）仕事」と，「熱」の概念を導入する．説明は，『シリンダーの中に気体を閉じこめてピストンでふたをし，適当な外部装置でピストンに力を加えてピストンを動かす』という具体例について行う．この外部装置は，系を取り囲む**外部系** (external system) の一部を成すが，我々は，系と外部系との間のエネルギーのやりとり，つまり**エネルギー移動** (energy transfer) に注目する．

この種のことを議論するときにはいつも，ピストンなどの，系を操作するために利用するデバイスが登場する．それらのデバイスは，どんな熱力学的な拘束（断熱とか断物）を与えるかという特性以外にも，質量や摩擦の大きさなどの特性を持っている．しかし，我々が興味があるのはデバイスではなく着目系の熱力学的性質であるから，デバイスは，熱力学的な拘束だけを与えるような理想的なものであって欲しい[1)]．そこで本書では，首尾一貫して，**特に断らない限りは，操作を行うためのデバイスは熱力学的な拘束だけを与え，質量も摩擦も無視できると仮定する**．さらにこの章では，簡単のため，**ピストンもシリンダーも気体粒子を通さない堅い材料でできているとする**．

6.1 マクロ変数としての力・圧力・位置

ピストンには，常にたくさんの気体の粒子が衝突してくるので，力がかかる．その様子をミクロに見ると，力を受ける場所も，その大きさも，時々刻々変化している．しかし，熱力学はマクロ変数だけに注目するので，熱力学で「力」と言えば，**マクロに見た力**のことである．つまり，ミクロな力を，小さいがマクロな面積（2.3 節）ΔA にわたって足しあげ，さらに（必要なら）短

1) ♠ そうでない場合には，一般にはデバイスの質量や摩擦の大きさに依存して結果が変わる．それを正しく分析するためには，熱力学と他の理論（たとえば力学）を併用して解析する必要が出てくる．

いがマクロな時間（2.3節）Δt で平均した値 $F_{\Delta A}$ のことである．以後，特に断らない限り，**単に「力」と言えば，このようなマクロに見た力のことを指す**ことにする．

$F_{\Delta A}$ は，ちょうど圧力 P の力学的定義 (2.2) の右辺に等しいので，等式をひっくり返すと，

$$F_{\Delta A} = P\Delta A \tag{6.1}$$

という関係がある．ここで，本書では，特に断らない限りは，**力はその力を及ぼす系から見て外向きを正にして測る**と約束する．今は簡単な例を考えているので，$F_{\Delta A}$ は ΔA をピストンのどこに選んでも同じである．したがって，ピストン全体（面積 A）にかかる力 F_A $(\equiv F)$ を考えれば十分であり，

$$F = PA \tag{6.2}$$

となる．同様に，外部装置（外部系）がピストンを押す力 $F^{(\mathrm{e})}$（上記の約束どおり外部系から見て外向き，つまり，系からみて内向きを正にして測ることにする）も，マクロに見た力のことを指す．たとえば，外部系が気体である場合には，その気体の圧力を $P^{(\mathrm{e})}$ として，

$$F^{(\mathrm{e})} = P^{(\mathrm{e})} A \tag{6.3}$$

である．この式は，後の章の議論で使う．

ピストンが全体として受ける**正味の**力（合力）F_{total} は，系から見て外向きを正にとると，

$$F_{\mathrm{total}} = F - F^{(\mathrm{e})} \tag{6.4}$$

である．これがゼロであれば，ピストンは全体としては動き出さず，ピストンを構成する物質に起こりうる運動は，個々の分子の細かい振動などの，ミクロな運動だけになる．一方，$F_{\mathrm{total}} \neq 0$ であれば，ピストンは全体として動き出す．**マクロに見て「ピストンが動いた」と言うときには，この，全体としての動きを指している．**

この，ピストン全体としての動きを記述する座標 L を導入しよう[2)]．L の

2)　ピストンが全体として回転するような場合には，回転角を表す座標も必要になるが，今は回転はさせないとする．

向きは，F と同様に（系から見て）**外向きを正として測る**ことにする．L は，重心座標に選んでもよいし，そこから一定の距離だけ離れた位置（たとえば，ピストンの表面の位置）に選んでもよい．また，L の座標原点は，どこに選んでも構わない（つまり，ピストンがどこにあるときを $L = 0$ としても構わない）．ただ，今考えているような系では，ピストンを完全に押し込んだときに $L = 0$ になるように原点を選べば，

$$V = AL \tag{6.5}$$

となるので便利である．L は，ピストンを構成する無数の分子たちの位置を平均したマクロ変数であり，個々の分子の細かい振動などは，ならされてしまって L には効いてこない．以後，特に断らない限り，**単に「位置」と言えば，このような，「マクロに見た位置」のことを指す**ことにする．だから，L も，単に「ピストンの位置」と呼ぶことにする．

こうして，マクロにみた力 F, $F^{(e)}$, $F_{\rm total}$ や，マクロにみた位置 L が定義できた．これらは，圧力 P, $P^{(e)}$ と同様に，マクロ変数である．

6.2　力学的仕事と熱の移動

外力 $F^{(e)}$ を調節して，ピストンの位置を，L から $L + \Delta L$ に移動したとする．このとき，系のエネルギーは変化するであろう．その変化量 ΔU は，エネルギー保存則から，系と外部系との間を移動したエネルギーの総量に等しい：

$$\begin{aligned}\Delta U &= [\text{ピストンを } L \text{ から } L+\Delta L \text{ に移動する間に外部から流れ込んだ}\\ &\qquad \text{エネルギーの正味の総量}]\\ &= [\text{外部から流れ込んだエネルギーの総量}]\\ &\qquad - [\text{外部へ流れ出したエネルギーの総量}].\end{aligned} \tag{6.6}$$

この ΔU の大きさを正確に計算するには，ミクロ系の物理学の方程式（ニュートンの運動方程式やシュレディンガー方程式）を解けばよいはずだが，前に述べたように，マクロ系ではそれは原理的に不可能である．それですぐ降参してしまうのではなく，マクロ変数だけで ΔU を表せないかどうか考えてみる．

まず，外部系がピストンにかける（マクロに見た）力 $F^{(e)}$ と，ピストンの

（マクロに見た）位置座標 L を用いて，大胆にも，1 個の質点または剛体の力学を（無数の原子の集合体である）マクロ系に単純に当てはめて計算した，「外部系が気体にした仕事量」W_M を考えてみる．すなわち，$F^{(\mathrm{e})}$ と L が逆向きに定義されていることに注意して，

$$W_M = -\int_L^{L+\Delta L} F^{(\mathrm{e})} dL. \tag{6.7}$$

頭に Δ を付けて ΔW_M とは書かなかった理由は次節で説明するとして，ここでは物理的意味を考えよう．W_M は，ピストンや系の個々の分子の運動（と，それがもたらすエネルギーの授受）をいっさい無視して，単純にピストンの全体としての運動だけを考えて，外部系が系に行った仕事を計算した（つもりの）量である．したがって，**エネルギーの移動量の計算としては，たくさんの数え落としがある．**

たとえば，外部系の空気の分子がピストンに衝突してピストン表面の分子にエネルギーを与え，それがピストンの中の分子の間でバケツリレーのように伝えられてピストンの反対側の表面の分子にまで伝わり，そこに気体の分子が衝突してピストンの分子からエネルギーをもらい受ける…という形のエネルギー移動もありうる．このミクロな過程で運ばれるエネルギーの大きさは，1 つの過程あたりではミクロな大きさしかないが，同様な過程がそこかしこでマクロな回数だけ起こりうるので，全体としては，マクロな量のエネルギー移動を引き起こすことができる：

$$\begin{aligned}&[\text{ミクロな量のエネルギー移動}] \times [\text{マクロな回数}]\\&= [\text{マクロな量のエネルギー移動}].\end{aligned} \tag{6.8}$$

このようなエネルギー移動を W_M では数え落としているために，W_M だけでは式 (6.6) の右辺に不足である．このような不足分すべての和，つまり「数え落とし」の正味の総量を Q と書くと，(6.6) は，

$$\Delta U = W_M + Q \tag{6.9}$$

と表せる．このように，系と外部系との間のエネルギー移動を 2 種類に分けて考え，W_M を外部系の行った「力学的仕事」，Q を外部系から流れ込んだ「熱」と呼ぶ．ミクロに見れば，どちらも力学（や量子力学）で記述できるエネルギー移動なのだが，熱力学では，W_M の方だけを力学的仕事と呼ぶのである：

定義：力学的仕事と熱

系と外部系との間のエネルギー移動のうち，マクロに見た力とマクロに見た位置座標を用いて，外部系がした仕事量を式 (6.7) のように素朴に計算した量 W_M を，外部系が系に行った**力学的仕事** (mechanical work) と呼ぶ．他方，（後述する他の「仕事」が行われない場合）W_M と真のエネルギー移動量の差

$$Q \equiv [\text{外部系から系に流れ込んだエネルギーの正味の総量}] - [\text{外部系から系になされた力学的仕事の正味の総量}] \quad (6.10)$$

を「外部系から系に流れ込んだ**熱** (heat)」と呼ぶ．そして，ある過程で $Q \neq 0$ であったとき，「熱が流れた」とか「熱が移動した」と言い表す．

このように，熱というのは，仕事をしたりされたりという以外の仕方でやりとりされたエネルギーのことを言う．**熱も仕事もどちらもエネルギーの移動なので，移動したモノでは区別できず，移動の仕方で区別している**のである．また，エネルギー保存則 (6.9) を用いると，式 (6.10) は，系のエネルギー変化 ΔU を用いて次のようにも書ける：

$$Q = \Delta U - W_M. \quad (6.11)$$

かつては，「熱」とは，それを担う**熱素**なる粒子のようなモノがあって，その総量だというふうに考えられていた時期もあった．つまり，物体が持っている熱素の総量がその物体の持つ熱だと考えられていたのである．日常会話で「熱を持っている」などというときも，これに近いイメージで話していると思う．しかし，熱素などというものはない[3]ことがわかったので，熱も上記のように再定義されたのである．ちなみに，日常会話でいうところの「熱を持っている物体」は，エネルギーが高くその結果温度が高いような状態にある物体であって，熱素をたくさん持っている物体ではない．

系の壁やピストンに特別な材料を用いるなどの手段により，熱の移動がない（ゆえに仕事だけでエネルギー変化量が決まる）ようにできた場合，つまり，

3) 少なくとも，考える必要はない．無理に考えて実験と整合する理論を作ろうとすると，不自然で汚らしい理論になってしまう．

$Q = 0$ の場合，その過程を**断熱過程** (adiabatic process) と言う．また，熱の移動を許さないような壁やピストンを，**断熱壁**とか**断熱ピストン**と呼ぶ．これらは，熱の移動がほとんど無視できる材料である**断熱材**で作れば（近似的に）実現できる．断熱材は，（マクロな量の）エネルギー移動の数え落としの原因になるようなミクロな過程が起こりにくい材料である．

例 6.1　魔法瓶は，断熱材で覆った瓶であるので，放っておく（仕事を加えない）限りは，エネルギーが外部とやりとりされず，温度が一定に保たれる．実際には，断熱材の断熱性能は完璧ではないので，数時間経つと 10 K ぐらいは冷めてしまうが，実験をたとえば数分以内で終えるのであれば，その時間内の熱の移動は無視できるので，断熱された瓶とみなせる．逆に言えば，実験が数日に及ぶときには，とても断熱とは言えない．■

この例のように，実際に実験するときには，**実験に必要な時間スケールで断熱と見なせるかどうか**によって，断熱であるかどうかを判断する．p.3 の補足に述べたように，そもそも物理学とはそういうものである．ちなみに，力学や量子力学では，非常にゆっくりした過程のことを「断熱過程」と呼ぶことがあるので注意して欲しい．熱力学では，熱が移動する間もないほどピストンを速く動かすのも断熱過程である．

さて，ここまでは，単に名前を付けただけなので，肝心なのは Q を計算する手段があるかどうかである．それは，まったく一般の場合には，熱力学でもミクロ系の力学でも不可能である．ところが，後で説明するように，非常にゆっくりとピストンを動かした場合などには，熱力学が適用できて，**Q の値をマクロ変数だけから計算できてしまう**のである．分子の数を考えてみると，「数え落とし」の数も種類も，途方もなくたくさんあるのに，その総和である熱がわずかな数のマクロ変数だけで予言できてしまうのは，まことに驚くべきことである．

6.3　仕事と熱の性質

6.3.1　加熱によるエントロピーの増加

エントロピーの自然な変数が U, V, N の単純系について考える．最初，U の値は U_0 であったとする．V, N を一定にしたまま，炎で熱する等の方法で熱

を加えたとする．つまり，仕事は一切行わずに，熱 Q だけを与えたとする．

熱を加えている最中は非平衡状態になるかもしれないが，熱を加え終わってから断熱壁で囲ってしばらく放っておけば，やがて，U, V, N の値が $U_0 + Q, V, N$ であるような平衡状態になる．$S = S(U, V, N)$ は U の関数として強増加だから，$Q > 0$ であれば S の値も増えている．これは，U, V, N を $U, X_1, \cdots, X_t$ に一般化しても同様だから，次のことがわかった：

> **定理 6.1　加熱によるエントロピーの強増加**：エントロピーの自然な変数が $U, X_1, \cdots, X_t$ であるような単純系に，$X_1, \cdots, X_t$ を変えないようにして熱を加えてから断熱壁で囲って平衡状態になるまで待つと，熱を加える前の平衡状態と比べて，エントロピーは必ず強増加する．

加熱の仕方がいかに乱暴でも（後述の「準静的」でなくても）この定理は成り立つことを注意しておく．なお，反対に，熱を一切与えずに仕事 W_M だけをした場合のことは後の章で述べる．

6.3.2 「状態量」でないこと

上でも説明したように，「力学的仕事」とか「熱」は，エネルギーがどうやって移動してきたかを区別する名前（または，そのやりかたで移動してきた移動量）である．では，移動した後はどうなるのか？

力学的仕事により系に入ったエネルギー W_M も，熱として入ったエネルギー Q も，いったん系のエネルギーとして取り込まれ，系の中で分子振動などに変換されて，U, V, N で定まる**平衡状態に達してしまえば，どちらも系のエネルギーを変化させただけの役割にすぎなくなり，まったく区別が付かなくなる**．なぜなら，平衡状態が U, V, N だけで（実質的に）定まる（3.5.1 節）ので，どんな過程で U がその値になったかどうかには無関係に，（最終的な U, V, N の値が同じでありさえすれば）同じ平衡状態になるからである．もしも平衡状態になった後でも区別が付くようであったなら，「系がこの平衡状態において持つ力学的仕事の量」とか，「系がこの平衡状態において持つ熱の量」などというものが定義できることになるが，区別が付かないのだから，**そういうものは意味のある定義ができず**，物理学からは排除されたのである．

このことを実験的に示したのが，有名な**ジュール** (Joule) **の実験**である．彼は，容器に入った水に対して，羽根車で仕事量 W_M の仕事を行った場合でも，

熱い物体と接触させて Q だけ熱を移動させても，$W_M = Q$ であれば，平衡状態に達した後では（マクロに見て）まったく同じ状態になっていることを実験で示した．そして，それまで熱の単位として使われていた「カロリー」と，仕事の単位である J（ジュール）の比例定数である**仕事当量**を決定した．これにより，熱と仕事を別の単位で測る必要はなくなり，今日では，どちらも同じエネルギーの単位（国際単位系 (SI) では J）を用いる．

これに対して，S, U, V, N, T, P, μ などは，各平衡状態に対して一意的にその値が定まる．この意味で，これらは，それぞれの平衡状態が「持つ」量である．このような量を「状態量」と呼ぶ：

定義：状態量

各平衡状態に対して一意的にその値が定まる物理量を**状態量**と呼ぶ．

仕事や熱との違いを端的に表すのが，この定義から自明な次の定理である：

定理 6.2　状態量の値や差が過程に依存しないこと：1 つの平衡状態における状態量の値は，その平衡状態にどういう過程で到達しようが，常に同じ値を持つ．また，ある過程の前後における状態量の差は，その過程がどんなものであったかとは無関係に，最初と最後の平衡状態だけで決まる．

これに対して，**仕事や熱は過程の途中における移動量としてだけ意味をもつので状態量ではなく，最初と最後の平衡状態だけでは値が決まらず途中の過程に依存する**のである．

6.3.3　熱力学第一法則

人類が，「熱の移動」が上記のようなものであるという理解に達するまでには，長い年月がかかった．それ以前は，前節で触れたように，「熱素」というものがあって「熱」は各平衡状態について熱素の量として定まる状態量だと考える人もいた．熱素が物体間を移動することが熱の移動であると考えたのだ．

そのような紆余曲折を経て，熱の移動がエネルギー移動の一形態にすぎないことが確立されたので，その事実を端的に示す式 (6.9) を，**熱力学第一法則**と呼ぶ習わしである．現代的な立場をとる本書では，この式は単に，熱力学に限

らずに広く成り立つ法則[4]であるエネルギー保存則の帰結として，自然に出てきたものにすぎない．ただ，熱力学としてもっと積極的な物理的意味を見いだすこともできるので，それについては 6.8.2 項で述べることにする．

また，このように理解が進んだからといって，用語の方はそう簡単には変更できない[5]．このため，たとえば**熱源** (heat source) という言葉はそのまま使われる．これは，(かつてはそう考える人もいたが)「熱を大量に蓄えた物体」という意味ではなく，高温のエネルギー源のことである．後に示すように，そのような系を低温の系と接触させると，低温の系に向かって熱の移動が起こるので，「熱源」という言葉も悪くはないだろう．同様に，「熱を加える」などの日常用語も用いることにする．

6.3.4 差分でないこと

W_M や Q のことを，頭に Δ を付けて ΔW_M や ΔQ とは書かなかった理由が，以上で説明したことからわかる．すなわち，本書では，何かある量 A について，その一部分とか，2 つの状態における差（**差分**）を ΔA と書いている．たとえば，何らかの物理過程の前後の状態における A の差を ΔA と書く：

$$\Delta A \equiv [\text{ある過程の後における } A \text{ の値}] - [\text{ある過程の前における } A \text{ の値}]. \tag{6.12}$$

たとえば，ピストンを押す前後の状態における体積の差を ΔV，エネルギーの差を ΔU と書く．式 (6.12) を見れば明らかなように，ΔA と書くからには，A という量が，それぞれの状態についてきちんと値が定まっている量，すなわち状態量である必要がある．ところが，上で説明したように，仕事や熱は状態量ではなく，それぞれの状態が持っている値というものがない．したがって，仕事や熱は一般には差分ではなく，ΔW_M とか ΔQ と書くわけにはいかなかったのである[6]．

なお，特殊なケースとして，たとえばピストンが固定されていて $W_M = 0$

---

4) ♠ エネルギー保存則は，「時間が経っても物理学の法則は変わらない（状態だけが変化してゆく)」ということの帰結だと考えられるから，広く成り立つ．

5) 物理学ではこうしたことが非常に多い．たとえば参考文献 [11] の 5.8 節で述べたように，量子論は，その名前自体が内容にそぐわない．

6) ただし，ΔW_M とか ΔQ と書いている本が間違っているわけではない．それらの本は，Δ という記号を差分以外にも用いているのだろう．

であることが保証されている過程がある．その場合は，式 (6.11) より $Q = \Delta U$ なので，Q も差分に等しくなる．しかしその場合は，もはや ΔU を W_M と Q に分解する必要もないのだから，ΔQ と書くよりは ΔU と書いた方が紛らわしくないのでよいと思う．同様に，ピストンが断熱材でできていて $Q = 0$ であることが保証されていれば，式 (6.11) より $W_M = \Delta U$ なので，W_M も差分に等しくなる．しかし，やはりその場合も，ΔW_M と書くよりは ΔU と書いた方が紛らわしくないのでお薦めである．

6.3.5 微分がないこと

W_M や Q は差分でないので，差分の冪展開であるテーラー展開もできないし，テーラー展開の各次数の項として定義された 1 次微分や 2 次微分のような「微分」もない．

しかし，物理的状況によっては，ΔL が微小距離 dL しかない場合に W_M, Q が dL の冪級数で近似できることもある．つまり，dL が小さいというだけでは W_M, Q も小さくてしかも dL の冪級数で近似できるとは限らない（たとえば L をいったん大きくしてから元に戻せば $dL = 0$ だが，一般には W_M, Q はゼロにはならない）のだが，L の変化のさせ方の詳細まで指定してしまえば，その変化のさせ方それぞれについて，W_M, Q が dL の冪級数で近似できるような状況はある．その場合には，その冪級数の中の dL に比例する項を，（1 次微分を表す dU や dV という記号と区別するために）$d'W_M$ や $d'Q$ とか，$\text{đ}W_M$ や $\text{đ}Q$ と書く習わしである．本書では前者の記法を用いる．このような微小量 $d'W_M, d'Q$ のことを**不完全微分** (imperfect differential) と呼ぶこともある．その場合，dU, dV のような通常の微分を，通常の微分であることを強調して，**完全微分** (perfect differential) とも呼ぶ．このような物理的状況であれば，式 (6.9) の各項を dL の 1 次の項まで残せば

$$dU = d'W_M + d'Q \tag{6.13}$$

となる．熱力学第一法則をこの形で述べている教科書も少なくない．

なお，差分がないことの説明で述べたように，ピストンが固定されていて $W_M = 0$ であることが保証されているような特殊なケースでは，$Q = \Delta U$ なので，$d'Q$ も 1 次微分 dU に等しくなる．しかしその場合は，dQ と書くよりは dU と書いた方が紛らわしくないのでよいと思う．同様に，ピストンが断熱材でできていて $Q = 0$ であることが保証されているような特殊なケースでは，

$W_M = \Delta U$ なので，$d'W_M$ も 1 次微分 dU に等しくなる．しかし，やはりその場合も，dW_M と書くよりは dU と書いた方が紛らわしくないのでお薦めである．

6.4　準静的過程における仕事

外部からピストンにかける力 $F^{(e)}$ を調節すれば，ピストンが動く速さをいろいろと変えられる．ピストンが勢いよく動くときには，系の中の気体は，流れが生じたり，渦巻いたりして，著しい非平衡状態になるであろう．そのような状態は（平衡）熱力学の適用範囲外である．一方，ピストンがごくゆっくりと動く場合には，系が平衡状態から大きくはずれることはないであろう．そうであれば，ピストンを押している間も熱力学が近似的に適用できるであろう．**良い理論というものは，その適用条件から少し外れたぐらいでは，誤差もわずかしか出ない**ものなのである．

この場合の近似の精度は，ピストンの動く速さや，系を構成する気体の性質に依存する．しかし，理論を作るときには，まずはそういうことに煩わされないで済む理想的な極限（**理想極限**）を考えてみるのが得策である．理想極限であるから，それを現実の実験で厳密に達成するのは難しいのだが，近似的には達成できるし，理想極限をおさえておけば，理想的でない場合のことも，格段に考えやすくなるからだ．そこで，ピストンの動く速さが無限小の極限を考えよう．その場合は，系は常に平衡状態にあるまま無限の時間をかけて変化してゆくと考えられるので，系については常に熱力学が適用できる（近似の精度がいくらでも良くなる）．このような，系が常に平衡状態にあると見なせる過程を**準静的過程** (quasistatic process) と呼ぶ．（ただし，**この言葉は本によって定義が違う**し，間違えやすい点があるので，7.2 節で詳しく説明する．）

本章の冒頭で注意したように，我々はピストンの質量も摩擦も無視できると仮定しているので[7]，準静的過程においてピストンにかかる合力 $F_{\mathrm{total}} = F - F^{(e)}$ は無限小になる．ゆえに

$$F^{(e)} = F = PA \quad (\text{準静的過程}) \tag{6.14}$$

7) ♠ この仮定がなければ，準静的過程と言っても，必ずしも $F_{\mathrm{total}} \to 0$ とは限らない．たとえば，重いピストンを大きな F_{total} でよっこらしょと動かす場合も，ピストンの速さが十分ゆっくりならば準静的過程である．

が成り立つとしてよく，したがって，

$$W_M = -\int_L^{L+\Delta L} PAdL = -\int_V^{V+\Delta V} PdV \quad (\text{準静的過程}). \tag{6.15}$$

ただし，$V = AL$ は気体のはじめの体積で，$V + \Delta V = A(L + \Delta L)$ は終わりの体積である．また，$dV = AdL$ はその途中の微小体積変化である．この表式を見ると，外部系がなした仕事 W_M が，系自体のマクロ変数 P, V だけで表されている．このように，**準静的過程で摩擦もない場合には，外部から系になされた力学的仕事が，系自身のマクロ変数だけで書けてしまう**のである．その結果，6.6 節で具体例を見るように，**系の基本関係式だけ知っていれば W_M が計算できてしまう**！

また，式 (6.15) は，$\Delta L \to dL$ として 1 次までとれば

$$d'W_M = -PdV \quad (\text{準静的過程}) \tag{6.16}$$

を与えるが，この式を見ると，**不完全微分 $d'W_M$ が，状態量である P と完全微分 dV との積の形に表されている**[8]．このように表せば，普通の微積分の知識で計算が遂行できるので便利である（同様な例が後でたくさん出てくる）．また，この表式を式 (6.13) に代入すると，頻繁に用いられる公式を得る：

$$dU = d'Q - PdV \quad (\text{準静的過程}). \tag{6.17}$$

6.5 準静的過程における熱の移動

公式 (6.17) を導く際には，熱力学の基本関係式は用いず，式 (6.7) のような力学を用いた．同じ過程について，同じ量を，今度は基本関係式で計算して比較してみよう．

6.5.1 微小変化

準静的過程を考えているために系は常に平衡状態にあると見なせるのだから，この過程の一部始終に式 (5.23) が成立する．今は，1 種類の気体の単純系を考えているので，エネルギー的基本関係式は

8) ♠ このことの数学的な意味を重視して熱力学を組み立てる流儀もある．

$$U = U(S, V, N) \tag{6.18}$$

と書け，U の 1 次微分は

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \tag{6.19}$$

である．特に今は，容器が気体粒子を通さない材料でできていると仮定しているので $dN = 0$ だから，

$$dU = TdS - PdV \tag{6.20}$$

となる．これが，系のエネルギー変化の 1 次微分を，エネルギー的基本関係式から計算した表式である．これが前節で求めた式 (6.17) と一致しなければならないので，

$$d'Q - PdV = TdS - PdV \quad (dN = 0 \text{ なる準静的過程}) \tag{6.21}$$

を得る．両辺に PdV があるが，左辺の P は元をたどれば式 (6.2) から出てきたもので，力学的に定義されたものであった．一方，右辺の P は，式 (6.20) から出てきたもので，式 (5.13) のように熱力学的に定義されたものであった．8.7 節で示すように，平衡状態では両者は等しい．ゆえに PdV の項はキャンセルして消えて，次の定理を得る[9]：

定理 6.3 準静的過程において，系に外部から流れ込む熱は，系の温度と系のエントロピー変化の積に等しい：

$$d'Q = TdS \qquad (\text{準静的過程}). \tag{6.22}$$

熱は，仕事では数え落とされていたエネルギー移動の総量であった．それが，準静的過程では，系の T と dS から計算できる．つまり，**準静的過程においては，系の基本関係式を知っていれば熱の移動が計算できる**のである！ また，式 (6.16) と同様に，状態量でない量 Q の不完全微分 $d'Q$ が，状態量 T と，状態量 S の完全微分 dS との積の形に表されている．

9) この章の定理は 7.4 節で一般化するので，その一般的な結果を踏まえた表現にしてある．

6.5.2 有限の変化

式 (6.22) は微小変化の式だが，始状態から終状態まで足し合わせれば，有限の変化の式を得る．まず右辺の和については，微小変化を足しあげたものなので，積分になる．それを

$$\int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} TdS \tag{6.23}$$

と書こう．これの意味は次のようなことである[10]．今考えている準静的過程では，ずっと平衡状態にあると見なせるので，T は S, V, N の関数 $T(S, V, N)$ である．ピストンをゆっくり押すことによって，これがゆっくり変わってゆく．時刻 t における S, V, N の値を $S(t), V(t), N(t)$，ピストンを押し始めた時刻を t_i，ピストンを押し終えた時刻を t_f としよう．大きな自然数 M を持ってきて，時間間隔 $t_f - t_i$ を M 等分する．すなわち，$\Delta t \equiv (t_f - t_i)/M$ として，時刻を $t_0 = t_i$, $t_1 = t_i + \Delta t$, $t_2 = t_i + 2\Delta t$, $\cdots$, $t_M = t_f$ のように細かく分割する．こうしておいて，次のような足し算をする：

$$\sum_{k=1}^{M} T(S(t_k), V(t_k), N(t_k))\Delta S(t_k). \tag{6.24}$$

ただし，$\Delta S(t_k) \equiv S(t_k) - S(t_{k-1})$ である．これの $M \to \infty$ なる極限が，式 (6.23) の意味である[11]：

$$\int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} TdS \equiv \lim_{M\to\infty} \sum_{k=1}^{M} T(S(t_k), V(t_k), N(t_k))\Delta S(t_k). \tag{6.26}$$

これを幾何学的に説明すると，次のようになる：S, V, N で張られる状態空間の中で，t を変えながら点 $(S(t), V(t), N(t))$ の軌跡を描くと 1 本の曲線になる[12]．その曲線に沿って TdS の値を足していったものが式 (6.26) であり，その曲線のことを**積分経路**と呼ぶ．一般に，多変数関数について，その引数を 1 つのパラメータで表して上記のように定義した積分のことを**線積分**と言う．線

---

10) 今は N は一定だが，7.4 節で一般化するので，N も変化しうるような一般の場合について説明する．

11) 時刻以外にも過程の一部始終をラベルできるパラメータ τ がある場合には，それを用いて次のようにしてもよい（値は変わらない）：

$$\lim_{M\to\infty} \sum_{k=1}^{M} T(S(\tau_k), V(\tau_k), N(\tau_k))\Delta S(\tau_k). \tag{6.25}$$

12) ちなみに，準静的過程でない場合は，途中が非平衡状態になるので，系の状態は状態空間から飛び出してしまう．

積分の値は，一般には，どんな経路に沿って積分するかによって値が異なる（詳しくは 6.9.3 項）．すなわち，始状態と終状態だけでは決まらない．したがって，上記の積分の値も**始状態と終状態だけでは決まらず，途中の積分経路（つまりどのような過程で状態変化させたか）に依存する．**

一方，式 (6.22) の左辺の和をとると，過程の始めから終わりまでの間に移動した熱の総量 Q を得る．すなわち，時刻 t_{k-1} から t_k の間に移動した熱を $d'Q(t_k)$ と書くと，

$$Q = \sum_{k=1}^{M} d'Q(t_k). \tag{6.27}$$

この和の $M \to \infty$ の極限[13]にも通常の積分記号を用いることにして，

$$Q = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} d'Q \equiv \lim_{M\to\infty} \sum_{k=1}^{M} d'Q(t_k) \tag{6.28}$$

と書くことにする．Q は状態量でなく，$d'Q$ は完全微分でないから，**この「積分」の値は，Q(終状態) − Q(始状態) などとはならない**ことに注意しよう．つまり，この「積分」もまた，途中の経路に依存する（詳しくは 6.9.3 項）．

以上のことから，次の定理を得る：

定理 6.4　準静的過程において，系に外部から流れ込む熱の総量は，系の温度とエントロピーで表せる：

$$Q = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} TdS \qquad \text{(準静的過程)}. \tag{6.29}$$

ここで，この積分の途中で T が一定とは限らないので，一般には **T を積分の前には出せない**ことに注意しよう．ただし，特殊なケースとして，温度をずっと一定に保つような実験（**等温過程**[14]）の場合には，

$$Q = T\int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} dS = T\Delta S \qquad \text{(準静的等温過程)} \tag{6.30}$$

---

13)　この場合は，被積分関数にあたるものがないから，極限をとらなくても和の値は同じであり，実は極限をとる必要はない．しかし，すぐ下で被積分関数にあたるものを含む和も扱うので，ここでも極限をとっておいた．

14)　本によっては，「等温過程」を，「途中で非平衡になって温度が定義できなくなったり違う温度になってもいいから，とにかく過程のはじめと終わりで温度が等しい過程」と定義するものもあるが（たとえば参考文献 [6]），本書では文字どおりの意味に定義した．

のように簡単な結果になる．ここで，$\Delta S \equiv S_f - S_i$ は過程の前後におけるエントロピーの変化である．これは，一見すると微小変化に対する式 (6.22) と似ているが，**式 (6.22) は準静的過程であればいつも成り立つのに対し，式 (6.30) の方は等温変化という条件が加わる**ことに注意して欲しい．

また，式 (6.22) を $dS = d'Q/T$ と書き直して積分すると，次の有名な定理を得る：

定理 6.5 準静的過程において，系のエントロピー変化は，外部から流れ込む熱と温度とで表せる：

$$\Delta S = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} \frac{d'Q}{T} \qquad (\text{準静的過程}). \tag{6.31}$$

この式の左辺は状態量の差であるから，その値は始状態と終状態だけで決まる．したがって，右辺も（準静的という条件が満たされれば）始状態と終状態だけで決まり，途中の経路に依らない！（そこが式 (6.29) との大きな違いである．）温度と熱から出発する流儀の熱力学（参考文献 [3], [4], [5] など）では，このことを利用して，上式でエントロピーを定義する[15)]（そのときの具体的な計算は 13.7 節参照）．

シリンダーもピストンもすべて断熱材でできている場合にこの定理を適用すると，断熱材の定義（= 熱を通さない材料）により $d'Q = 0$ だから，式 (6.31) より $\Delta S = 0$ を得る．ゆえに，次の基本的な定理を得る：

定理 6.6 準静的断熱過程においては，系のエントロピーは変化しない．

なお，この章では，シリンダーに入った気体という具体例について，しかも仕事が力学的仕事である場合だけを論じたが，次章で示すように，**この章の定理は（着目系にとって）準静的過程でありさえすれば，そして冒頭で仮定したように摩擦が無視できれば，一般の場合に成立する**．一方，準静的過程でなければ必ずしも成り立たないことは肝に銘じて欲しい．たとえば，後に示すように，**断熱過程であっても，準静的過程でなければエントロピーは増加しうる．**

15) ♠ そのとき，式 (6.31) から想像できるように，T が定符号である（0 にならない）ことが重要な役割を担う．

6.6 理想気体の圧縮・膨張過程

以上述べたことを，基本関係式が式 (5.39) で与えられる理想気体に適用してみる．シリンダーもピストンも，気体粒子を通さない堅い材料でできているとする．なお，前に述べたように，式 (5.39) は低温や高圧では破綻するので，この式がよい近似で成り立つ範囲のみを考えている，ということである．

6.6.1 等温に保って圧縮・膨張する

シリンダーもピストンも，熱を通す材料でできているとする．室温 T_R が一定に保たれた部屋で，ゆっくりとピストンを押して，シリンダーの中の気体の体積を，V_1 から V_2 $(< V_1)$ まで圧縮したとする．8.2 節で示すように，この場合には，理想気体は常に室温と同じ温度の平衡状態に保たれる：

$$T = T_R = \text{一定}. \tag{6.32}$$

このように温度を一定に保ったままゆっくりと圧縮する準静的過程を**等温圧縮**と呼ぶ．温度が一定に保たれる結果，式 (5.41) より U も一定に保たれる：

$$U = cRNT = \text{一定}. \tag{6.33}$$

ただし，このように等温過程で U が一定に保たれるのは理想気体の特殊性であり，実在の気体では（6.7.3 項で示すように）そうはならない．くれぐれも，**理想気体の特殊な関係式が他の物質でも成り立つなどと誤解しないで欲しい．**

また，T も N も一定に保たれることから，状態方程式 (5.42) より，

$$PV = \text{一定} \tag{6.34}$$

となるが，これと後出の式 (6.42) とでは，V の冪が異なることに注意せよ．

まず，ピストンを押すことによって外部系が気体にした仕事 W_M を求めよう．それには式 (6.15) の積分を行えばよいが，そのためには，P を V といくつかの変数で表す必要がある．その際に，**できるだけ，この過程において一定値に保たれる変数で表しておく**方が，積分が楽である．今の場合は，T, N が一定に保たれるので，P を T, V, N で表すのが便利である．それには P, T, V, N の間の関係式があればいいのだが，それはちょうど状態方程式 (5.42) であり，$P = RNT/V$ と表せる．これを用いて，

$$W_M = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{RNT}{V} dV$$
$$= -RNT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RNT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) > 0. \qquad (6.35)$$

と簡単に W_M が求まる．一方，この間に外部系から気体に流れ込んだ熱は，式 (6.33) より $\Delta U = 0$ であることから，

$$Q = \Delta U - W_M = -W_M = -RNT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) < 0. \qquad (6.36)$$

気体から外部系に流れ出した熱はこの符号を変えたものだが，それはちょうど式 (6.35) の W_M に等しい．つまり，気体が外部系からされた仕事とちょうど同じ大きさだけ，気体が外部系へ，熱という形でエネルギーを吐き出したのである．外部から仕事をして気体のエネルギーを上昇させせようとしたのに，「熱」という形でエネルギーが漏れ出てしまって，結局は気体のエネルギーを上げることはできなかった，ということである．

もちろん，こんなにぴったりと $\Delta U = 0$（つまり $-Q = W_M$）となるのは理想気体の等温過程の場合に限るのだが，**外部から仕事をして系のエネルギーを上昇させようとしても，熱という形で，（一部の）エネルギーが漏れ出てしまう**ということは，断熱材で囲まれていない系では，一般的に言えることである．そして，どれだけのエネルギーが熱として漏れ出るかが，熱力学で簡単に計算できてしまう．熱の移動が，シリンダーやピストンの壁のいたるところで，無数のミクロ過程を通じて起こることを考えると，その総量 Q が簡単に計算できてしまうのは，まさに驚異である．

ついでに，エントロピー変化も計算しておこう．等温過程なので $Q = \int TdS = T\int dS = T\Delta S$ だが，これが式 (6.36) と等しいのだから，

$$\Delta S = -RN \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) < 0 \qquad (6.37)$$

とエントロピーが減少している．

なお，外部からピストンを押す力を，気体がピストンを押す力よりも，常にわずかに小さいようにすると，気体は膨張する．このように温度を一定に保ったままゆっくりと膨張させる準静的過程を**等温膨張**と呼ぶ．その場合も上の結果の等式の部分はすべて成立する．一方，不等号の部分は，$V_2 > V_1$ と変わるためにすべてひっくり返る．たとえば，$W_M < 0$ となるので気体が外部に対して $|W_M|$ だけの仕事をしたことになる．

問題 6.1 温度を 300 K に保ったまま，1 mol の理想気体が入った容器の内容積を，ゆっくりと 2 m^3 から 1 m^3 へと圧縮した．このときの U, PV, W_M, Q, ΔS を求めよ．

6.6.2 準静的断熱過程で圧縮・膨張する

やはりゆっくりとピストンを押して気体の体積を V_1 から V_2 ($< V_1$) まで圧縮するのだが，今度は，シリンダーもピストンも熱を通さない材料（断熱材）でできている場合を考える．このように，断熱してゆっくりと圧縮する準静的過程を**準静的断熱圧縮**と呼ぶ．

まず，定理 6.6 よりエントロピーの値は変化しない．また，すぐ下で見るように，T は変化する．したがって，仕事 W_M を求める場合に，式 (6.35) の 1 行目のように P を T, V, N で表して計算しようとすると，2 行目に行けないので不便である．今の場合は，S, N が一定に保たれるのだから，P を S, N, V で表して計算するのがよい．具体的には，まずエネルギー表示の基本関係式 (5.43) を微分すれば P を S, N, V で表した表式が得られるので，それを $W_M = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$ に代入すれば，簡単に積分できる．これは問題にしよう：

問題 6.2 式 (5.43) を微分して求めた P を積分して W_M を S, V, N の関数として求めよ．

あるいは，$Q = 0$ だから $W_M = \Delta U = U_2 - U_1$ となることを利用して ΔU の計算に置き換えてもよい．もしも W_M を S, V, N の関数として求めたいなら，基本関係式 (5.43) よりただちに，

$$W_M = \Delta U = U_0 \left(\frac{N}{N_0}\right)^\gamma \left[\left(\frac{V_0}{V_2}\right)^{\gamma-1} - \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma-1}\right] \exp\left[\frac{\gamma-1}{R}\left(\frac{S}{N} - \frac{S_0}{N_0}\right)\right] \tag{6.38}$$

を得る．$V_2 < V_1$ だから，これは正である．つまり，熱として漏れ出す分がないので，エネルギーは上昇する．他方，W_M を，最初と最後の温度 T_1, T_2 で，あるいは最初と最後の圧力 P_1, P_2 で表したいならば，式 (5.41) と (5.42) よりただちに，

$$W_M = \Delta U = cRN(T_2 - T_1) = c(P_2V_2 - P_1V_1). \tag{6.39}$$

このように，結果をどんな変数で表したいかによって，最適な計算法を選べば

よい．

ところで，式 (6.38) で $\Delta U > 0$ であることを見たので，上式より $T_2 > T_1$ であるとわかる．具体的に T_1, T_2 の比を求めたいならば，S, N が一定だから，式 (5.43), (5.41) よりただちに，

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{U_2}{U_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}. \tag{6.40}$$

また，式 (6.39) より $P_2V_2 > P_1V_1$ であることがわかる．$V_2 < V_1$ なのだから，これは，圧力が体積の減少を補って余りあるほどに上昇して PV が増加する，ということを示している．これを詳しく見るために，P_2/P_1 を計算しよう．状態方程式より $P_2/P_1 = T_2V_1/T_1V_2$ だから，式 (6.40) より

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} \tag{6.41}$$

を得る．つまり $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$ だから，結局

$$PV^\gamma = \text{一定} \tag{6.42}$$

である．これを前出の式 (6.34) と比べると，V の冪が異なっている．つまり，P を縦軸に，V を横軸にとって，気体の平衡状態のたどる軌跡を描くと，等温過程と断熱過程では，異なる曲線になるのである．これは，熱の移動として出入りするエネルギーの有無のためである．

なお，外部からピストンを押す力を，気体がピストンを押す力よりも，常にわずかに小さいようにすると，気体は膨張する．このように，断熱してゆっくりと膨張させる準静的過程を，**準静的断熱膨張**と呼ぶ．その場合も上の結果の等式の部分はすべて成立する．一方，不等号の部分は，$V_2 > V_1$ と変わるためにすべてひっくり返る．

問題 6.3 1 mol の単原子理想気体が入った断熱容器の内容積を，ゆっくりと $2\,\mathrm{m}^3$ から $1\,\mathrm{m}^3$ へと断熱圧縮した．気体のはじめの温度は 300 K だった．W_M と終状態の温度を求めよ．また，最初と最後の PV の値を求めよ．

6.6.3 断熱自由膨張

今度は，6.6.1 項，6.6.2 項の準静的な場合とは正反対の状況を考える．図 6.1 のように，内容積 V_2 の容器の中に仕切板を横から差し込んで，内容積が V_1 と $V_2 - V_1$ の 2 つの部分に仕切る (今度は，$V_2 > V_1$ とする！)．容器も

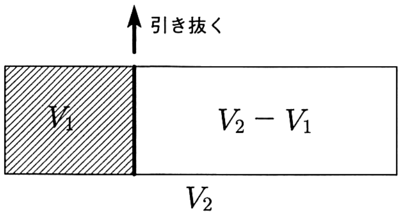


図 6.1 内容積 V_2 の容器の中に仕切板がある内容積が V_1 の部分に N mol の理想気体を入れ，$V_2 - V_1$ の部分は真空にしておく．平衡状態になるまで待ってから，いきなり仕切板を引き抜く．

仕切板も，気体も熱も通さない堅い材料でできているとする．V_1 の部分に，N mol の理想気体を入れ，$V_2 - V_1$ の部分は真空にしておく．すると，系の全エネルギーは，エネルギーの相加性より，体積 V_1 の理想気体のエネルギーと，体積 $V_2 - V_1$ の真空のエネルギーの和になるが，後者は，式 (5.41) で $N \to 0$ とすればわかるように，（我々の U の原点の選び方では）ゼロである．

さて，平衡状態になるまで待ってから，**いきなり仕切板を引き抜く**（板の一部にコックを付けておいて，コックを開けてもよい）．仕切板は，**平行にずらすように引き抜く**．そうすれば，仕切板が気体に力を及ぼすことはないので[16]，板を引き抜くことによって外部系が気体に与える仕事はゼロである：

$$W_M = 0. \tag{6.43}$$

仕切板があるという内部束縛条件の下で平衡状態にあった気体が，仕切板がなくなって内部束縛条件が変わったために，要請 II より平衡状態でなくなり，要請 I により新たな（仕切板がないという条件下で要請 II を満たすような）平衡状態へと移行してゆく．つまり，気体は膨張する．このように，気体に力を及ぼさずに（= 自由に）膨張させる断熱過程を，**断熱自由膨張**と言う．

自由膨張している途中は，気体中には流れや渦が生じたりするので，気体は非平衡状態になり，熱力学は使えない．もちろん，定理 6.3〜6.6 もどれも使えない．しかし，当然ながら**非平衡状態でもエネルギー保存則は成り立つ**．すると，断熱であることから $Q = 0$ であり，しかも今の場合 $W_M = 0$ なのだから，$\Delta U = Q + W_M = 0$ であり，U は変化しないことがわかる．また，容器も仕切板も，気体を通さない材料でできているとしているので，N の変化

16) この章の冒頭で注意したように，仕切板と気体の摩擦は無視できるほど小さいとする．

もない．したがって，我々は，最後に平衡状態に達した後の，気体の U, V, N の値をすべて知っている！（V は，仕切板がはずされたので V_2 になる．）これらはエントロピーの自然な変数をなすから，最後の平衡状態が求まる．つまり，最初の平衡状態から最後の平衡状態への**移行の途中は（非平衡なので）熱力学では扱えないが**，U や N の保存則を用いることにより，**最初と最後の平衡状態は知ることができる．**

たとえば，$\Delta U = 0$ だから式 (5.41) より $\Delta T = 0$ である（途中は温度が定義できない非平衡状態だが，最初と最後の温度は一致する）．また，式 (5.39) の右辺の関数 $S(U, V, N)$ を用いると，最初と最後の平衡状態のエントロピーは，それぞれ，$S_1 = S(U, V_1, N), S_2 = S(U, V_2, N)$ である．だから，最後の平衡状態においては，エントロピーが，最初の状態に比べて，

$$\Delta S \equiv S_2 - S_1 = RN \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) > 0 \tag{6.44}$$

だけ増加していることがわかる．このように，**孤立系のエントロピーは，非平衡状態を経由すると増大する傾向がある．**一般の場合にこのことを示すのは第 9 章で行う．

問題 6.4　温度が 300 K の 1 mol の理想気体の体積を，$1\ \mathrm{m}^3$ から $2\ \mathrm{m}^3$ へと断熱自由膨張させたときの ΔS を求めよ．

問題 6.5　等温膨張，準静的断熱膨張，断熱自由膨張の 3 種類の膨張過程における $W_M, Q, \Delta S, \Delta U$ を比較せよ．

問題 6.6　この節の 3 つのケースの議論の内容を，5.4 節だけを見て，自分のスタイルでくりかえせ．

6.7　ファン・デル・ワールス気体

実在の気体は決して理想気体ではないことは，何度か強調した．そこで，実在の気体をもっとよく近似するモデルの 1 つである，「**ファン・デル・ワールス気体**（van der Waals gas）」について，6.6 節と同様の計算を行ってみよう．

6.7.1　基本関係式

理想気体の基本関係式に少しだけ補正をして，実在の気体をもっとよく近似

する基本関係式を作ることを考える．そういうことをするときには，$S(U,V,N)$ ではなくエントロピー密度で考えた方が，4.1.3 項で述べたように同次性の要求が自動的に満たされるので間違いが少ない[17]．ここでは，1 mol あたりの密度で考えることにして，$s \equiv S/N, u \equiv U/N, v \equiv V/N$（同様に $s_0 \equiv S_0/N_0$ など）とおくと，理想気体の基本関係式 (5.39) は，

$$s = s_0 + R \ln \left[\left(\frac{u}{u_0} \right)^c \left(\frac{v}{v_0} \right) \right] \tag{6.45}$$

となる．これに少しだけ補正をして，もっと実在の気体らしさを持たせよう．

まず，気体分子は大きさをもつから，実際に気体分子が動ける体積は，系の全体積よりは少なくなるだろう．つまり，v が少し小さい理想気体のように振る舞うのではないか？　その効果を，v を $v-b$ で置き換えることで表してみる．ただし，b は気体分子 1 mol の体積を表している（つもりの）正定数である．次に，実在の気体を圧縮すると，気体のままでいるのではなく，気体よりもエネルギーが低い，液体や固体に変わることから，密度が高いほど（つまり v が小さいほど）エネルギーが下がる傾向があると考えられる．この下降分を，一番簡単に，適当な正定数 a を用いて $-a/v$ と表してみよう．相互作用のない理想気体であればこのようなエネルギー下降はないから，[実在気体の u] = [理想気体の u に相当する部分] $- a/v$，ということになる．式 (6.45) は理想気体の基本関係式だったのだから，実在気体にあてはめるのであれば，u としてはこの「理想気体の u に相当する部分」を代入する（すなわち，u を $u + a/v$ で置き換える）方がベターではないか？　こうして，

$$s = s_0 + R \ln \left[\left(\frac{u + a/v}{u_0} \right)^c \left(\frac{v - b}{v_0} \right) \right] \tag{6.46}$$

を得る[18]．あるいは，$S(U,V,N)$ に戻せば，

$$S = N_{S_0} + RN \ln \left[\left(\frac{U + aN^2/V}{Nu_0} \right)^c \left(\frac{V - bN}{Nv_0} \right) \right] \tag{6.47}$$

この基本関係式を持つ気体を**ファン・デル・ワールス気体**と呼ぶ．もちろん，

---

17)　そのことの意味が飲み込めない読者は，$S(U,V,N)$ のままで以下と同様な議論を自分で行ってみれば，同次性を満たしつつ $S(U,V,N)$ を補正することが，本節のやり方よりも面倒になることに気づくであろう．

18)　この式では，s_0 はもはや「$u = u_0, v = v_0$ のときの s の値」にはなっていない．これを解消したければ，定数 u_0, v_0 も $u_0 + a/v_0, v_0 - b$ に置き換えればよいのだが，それをやっても式 (6.46) との差は定数でしかなく，以下の結果には影響しないので，止めておいた．

$a = b = 0$ とすれば理想気体に戻る.

これは，上記のような大胆な推測に基づいて作ったモデルではあるが，実在気体にあてはめてみると，簡単な割には，適当な温度や圧力の範囲内では実在気体の性質をよく再現してくれる[19)]．ただし，v を小さくしすぎると $v = b$ にある特異点に達してしまうので，ここでは

$$v \gg b \quad (\text{つまり } V \gg bN) \tag{6.48}$$

なる領域だけ考えることにする．u については $U > 0$ より特異点の心配はいらないが，理想気体からのわずかな補正として作ったモデルだから，

$$u \gg a/v \quad (\text{つまり } U \gg aN^2/V) \tag{6.49}$$

も要請しておいた方が無難だろう．これらの条件の下では，**以下の計算結果の a や b のかかった項はすべて小さい.**

6.7.2 示強変数と状態方程式

理想気体との性質の違いを明確に見るために，示強変数を計算してみよう．まず逆温度は，

$$\frac{1}{T} = B = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial s}{\partial u} = \frac{cR}{u + a/v}. \tag{6.50}$$

これから，

$$U = cNRT - aN^2/V \tag{6.51}$$

を得る．理想気体の場合の式 (5.41) と違って，**同じ温度でも体積によって U の大きさが異なる**ことがわかる．次に，状態方程式を求めるために Π_V を計算すると，

$$\frac{P}{T} = \Pi_V = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{R}{v-b} - \frac{cR}{u + a/v} \cdot \frac{a}{v^2} = \frac{R}{v-b} - \frac{1}{T} \cdot \frac{a}{v^2} \tag{6.52}$$

ただし，最後の等式では式 (6.50) を用いた．これから，

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \tag{6.53}$$

---

19) このように，新しいステップを踏み出すためには，大胆な推測が必要である．ただし，それだけで終わらずに，実験や精密計算でその推測の妥当性を必ず検証する．このように推測（仮説）と検証を交互にくりかえすのが科学の一般的な手法である．

すなわち

$$\left(P + a\frac{N^2}{V^2}\right)(V - bN) = RNT \tag{6.54}$$

という**ファン・デル・ワールスの状態方程式**を得る．これは，理想気体の状態方程式 $PV = RNT$ から，a, b のかかった項の分だけずれている．

6.7.3　様々な圧縮・膨張過程

まず，6.6.1 項で理想気体について調べた，等温圧縮を考える．すなわち，N mol のファン・デル・ワールス気体を入れた透熱シリンダーを，室温が一定に保たれた部屋で，ゆっくりとピストンを押して，気体の体積が V_1 から V_2 $(< V_1)$ になるまで圧縮したとする．このときの気体の状態変化や熱の移動などを求めよう．式 (6.32) はこの場合でも成り立つが，U は式 (6.51) より

$$\Delta U = -aN^2\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) < 0 \tag{6.55}$$

と，理想気体と違ってわずかに変化する．また，式 (6.34) は $(P{+}aN^2/V^2)(V-bN)$ ＝一定に変わるので，PV の値もわずかに変化する．また，式 (6.47) と (6.51) より

$$S = Ns_0 + RN\ln\left[\left(\frac{cRT}{u_0}\right)^c\left(\frac{V - bN}{Nv_0}\right)\right] \tag{6.56}$$

だから，

$$\Delta S = -RN\ln\left(\frac{V_1 - bN}{V_2 - bN}\right) < 0. \tag{6.57}$$

これも，理想気体とは若干値がずれている．気体に流れこんだ熱の総量は，

$$Q = T\Delta S = -RNT\ln\left(\frac{V_1 - bN}{V_2 - bN}\right) < 0 \tag{6.58}$$

である．したがって，気体がした力学的仕事は，式 (6.35) とは若干ずれて，

$$W_M = \Delta U - Q = -aN^2\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) + RNT\ln\left(\frac{V_1 - bN}{V_2 - bN}\right). \tag{6.59}$$

等温膨張でも以上の表式のうちの等式はそのまま成り立つが，不等号は $V_2 > V_1$ となるためにすべてひっくり返る．

次に，6.6.2 項で理想気体について調べた，準静的断熱圧縮を考える．すなわち，断熱シリンダーに入れた N mol のファン・デル・ワールス気体を，ゆっくりと断熱ピストンを押して，体積が V_1 から V_2 $(< V_1)$ になるまで圧縮し

たとする．このときは，たとえば次のことが示せる（下の問題）．最後のエネルギー U_2 と最初のエネルギー U_1 の間には次の関係がある：

$$\frac{U_2 + aN^2/V_2}{U_1 + aN^2/V_1} = \left(\frac{V_1 - bN}{V_2 - bN}\right)^{1/c}. \tag{6.60}$$

また，最後の温度 T_2 と最初の温度 T_1 の比は，

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1 - bN}{V_2 - bN}\right)^{1/c} > 1. \tag{6.61}$$

準静的断熱膨張でもこれらの表式のうちの等式はそのまま成り立つが，不等号は $V_2 > V_1$ となるためにすべてひっくり返る．

問題 6.7　式 (6.60), (6.61) を示せ．

最後に，理想気体について 6.6.3 項で見た，断熱自由膨張を考える．すなわち，内容積 V_2 の容器の中に，仕切板を横から差し込んで，内容積が V_1 と $V_2 - V_1$ の 2 つの部分に仕切る (今度は，$V_2 > V_1$ とする！)．容器も仕切板も，気体も熱も通さない堅い材料でできているとする．V_1 の部分に，N mol のファン・デル・ワールス気体を入れ，$V_2 - V_1$ の部分は真空にしておく．平衡状態になるまで待ってから，いきなり仕切板を，平行にずらすように引き抜く．このときは，たとえば温度とエントロピーの変化が次のように求まる（下の問題）：

$$T_2 - T_1 = \frac{aN}{cR}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) < 0, \tag{6.62}$$

$$S_2 - S_1 = RN \ln\left[\left(\frac{V_2 - bN}{V_1 - bN}\right)\left(\frac{U + aN^2/V_2}{U + aN^2/V_1}\right)^c\right] > 0. \tag{6.63}$$

理想気体の場合と違って，実在の気体では（わずかに）温度が下がるのである！

問題 6.8　窒素分子の気体では，$a \simeq 0.1\,\mathrm{Pa\,m^6}$, $b \simeq 4 \times 10^{-5}\,\mathrm{m^3}$, $c \simeq 2.5$ である．問題 6.1 (p.141), 問題 6.3 (p.142), 問題 6.4 (p.144) の解が，それぞれ理想気体とどのくらいずれるかを見積もれ．また，問題 6.4 の場合の温度変化を見積もれ．どれも，a, b の 1 次の精度でよい．

問題 6.9　式 (6.62), (6.63) を示せ．

6.8 平衡と非平衡の狭間で

この章の簡単な議論から，平衡とか非平衡について多くのことを学ぶことができる．主要なポイントを記そう．

6.8.1 平衡状態の間の遷移

（平衡）熱力学は非平衡状態は扱えない，ということをしばしば強調したが，それは，「系が非平衡状態にあるときのマクロ変数の値は（一般には）予言できない」という意味である．決して，「途中に非平衡状態がある過程は扱えない」という意味ではない．

実際，この章で見てきたように，準静的過程である場合とか，保存則が使える場合などには，ピストンを押すなどの**操作をしたときにどんな平衡状態から（非平衡状態を経由して）どんな平衡状態へと移り変わるかが議論できる**のである．この意味で，熱力学は，平衡状態におけるマクロ変数の値だけではなく，適当な条件が満たされる場合には，**平衡状態間遷移**をも扱える理論なのである．

この平衡状態間遷移を量子論から導こうという統計力学の大目標（の１つ）は，今のところ，きわめて特殊なケース以外には成功しておらず，熱力学の強大さにはまったくかなわない．このため，熱力学が最も輝いて役に立つのは，平衡状態間遷移を論ずるときなのである．

6.8.2 U の２つの側面

熱力学に出てくるエネルギーには２つの側面がある．１つは，平衡状態におけるエネルギー $U_{\rm eq}$ で，$U_{\rm eq} = U(S, V, N)$ のように，**少数のマクロ変数でその値が決まる状態量**である．もう１つは，非平衡状態でも（ミクロ系の物理学などで）定義されているエネルギー $U_{\rm noneq}$ である．一般には，非平衡状態を少数のマクロ変数で指定することはできないので，$\boldsymbol{U_{\rm noneq}}$ **は少数のマクロ変数では値が決まらない．**

ところが幸いなことに，$U_{\rm noneq}$ が時々刻々値を変え最後に平衡状態になって落ち着いたときの $U_{\rm noneq}$ の値は，状態量である $U_{\rm eq}$ に等しい．このために，$U_{\rm noneq}$ と $U_{\rm eq}$ とは，値を問題にする限りは区別する必要がなくなり，単に U と記してきたのである．

ただし，物理の内容を問題にするときには，区別した方がよい場合もある．たとえば，熱力学第一法則 (6.9) は，左辺の U を $U_{\rm noneq}$ と見れば，熱がエネルギー移動の一形態である（「熱素」が移動するのではない）ことを主張していると解釈できる．一方，左辺を $U_{\rm eq}$ と見れば，状態量である $U_{\rm eq} = U(S, V, N)$ が，状態量ではない W_M と Q の和に等しいということを主張していると理解できる．この 2 つの主張は，物理としてはずいぶん異なる内容である．**熱力学第一法則 (6.9) は，この両方を主張していると解釈できる．**

6.8.3 理想極限の実際的意味

無限に時間がかかるほどゆっくりとか，完全に断熱とかいうのは，現実にはありえないので，「そんな架空の，理想極限の話ばかりしていても仕方がない」と思うかもしれない．しかし，次のような立派な意味がある．

まず，現実の物理系は，有限の時間で平衡状態に達する[20]．つまり，実際に平衡に達する時間は，（系や始状態ごとに長短はあるが，いずれにせよ）無限ではなく有限なのである．ということは，無限に時間がかかるほどゆっくりでなくても，**十分ゆっくりでありさえすれば**，「系が常に平衡状態にあるまま変化してゆく」という状況が，十分な精度で実現できる．その場合，理想極限を仮定した上記の計算結果が，十分な精度で使えることになる[21]．

また，たとえ理想極限からかなり外れた状況でも，理想極限はいわば「第 0 近似」として考察の出発点になる．つまり，理想極限の理論を土台にして，理想的でない場合へ，考察を進めてゆくことができる．

さらに，理想極限における結果は，たとえば 10 章で導く様々な効率の上限のように，現実の物理過程における結果の上限や下限を与える．つまり「完全に理想的な場合でも，これが限界だ」という**原理的限界** (fundamental limit) を与える．原理的限界がわかるということは，次のように大変有用である：(i) その限界の原因となる自然界の法則を探求するための，貴重な足がかりになる．(ii) 実用上も，最終目標や最終到達地点がわかることになるので，非常に役に立つ．原理的限界がわかっていないと，すでに原理的限界に近いところ

---

20) ♠ 詳しく言うと，p.3 の補足で述べたようにスケールと有効桁数を定めるので，その範囲内で平衡状態と見なせる状態に有限の時間で達する．

21) 有限の精度を持つのは気に入らない（厳密でないと嫌だ）という学生さんがどうも目立つのだが，p.3 の補足で述べたように，数学ならいざ知らず，自然科学には厳密な理論などありえない．

まで達しているのに「がんばればもっといいものができるのではないか」と思って無駄な努力をする人が大勢出てくるからである.

6.9 ♠ 関連する事項

6.9.1 ♠ 準静的過程の力学的仕事が必ずしも $-\boldsymbol{PdV}$ ではないこと

力学的仕事の定義式である式 (6.7) から，準静的過程の力学的仕事の表式である式 (6.15) を得るのに，「ゆっくり」の帰結である $F^{(e)} = F$ だけではなく，式 (6.2) の $F = PA$ も用いた．後者については，気体のように平衡状態でどの向きにも同じ圧力を及ぼす物質では正しいが，伸ばしたゴムのように，向きによって力の大きさが異なる物質では，このままではまずい．したがって，式 (6.15) やその帰結である式 (6.16) の $d'W_M = -PdV$ という表式は，伸ばしたゴムのような物質には使えない．そのような場合は，式 (6.7) に $F^{(e)} = F$ を適用したうえで，F をその物質に適した量で表せばよい．

たとえば，ゴムがその長さ方向に伸び縮みするケースを考えるのであれば，ゴムの長さを L，張力を（縮む方向を正にとって）σ としたとき，準静的過程で外部系が系にする仕事は，式 (6.15) や (6.16) の代わりに

$$W_M = \int_L^{L+\Delta L} \sigma dL, \quad dW_M = \sigma dL \quad (\text{準静的過程}) \tag{6.64}$$

となる．したがって，たとえば式 (6.17) の代わりに

$$dU = d'Q + \sigma dL \quad (\text{準静的過程}) \tag{6.65}$$

となるなど，他の式の形も変わる．

このように，熱力学に用いる具体的な表式は，対象とする系の性質に応じて正しく選ぶ必要がある．熱力学に限ったことではないが，**基本的な要請（要請 I, II）は物質に依らずに普遍的だとしても，個々の物質に具体的に適用するときに出てくる表式（上記のような仕事の表式とか，エントロピーの自然な変数とか，熱力学関数）は異なってくる**のである．その部分にその系の個性が反映されるのだから，それは当然のことである．

6.9.2 ♠線積分の変形

式 (6.26) の線積分で，特に $S(t)$ が連続的微分可能な場合には，$\Delta S(t) \to \dfrac{dS(t)}{dt}dt$ だから，

$$\int_{t_i}^{t_f} T(S(t), V(t), N(t)) \frac{dS(t)}{dt} dt \qquad (S(t) \text{ が連続的微分可能な場合}) \tag{6.66}$$

と書き直すこともできる．さらに，（たとえば t が S の関数として $t = t(S)$ のように一意的に定まるケースになっているなどの理由で）V, N が S の関数として $V(S), N(S)$ のように一意的に定まる場合には，$S_i \equiv S(t_i)$, $S_f \equiv S(t_f)$ として，

$$\int_{S_i}^{S_f} T(S, V(S), N(S)) dS \qquad (V, N \text{ が } S \text{ の関数として一意的に定まる場合}) \tag{6.67}$$

と見やすい形に書き直せる．ただし，この表式を使う場合には，本当に V, N が S の関数として一意的に定まるケースになっているかどうかチェックする必要がある（一般には，そういうわけにはいかない！）．

6.9.3 ♠ 経路依存性

6.5.2 項で，式 (6.28) の「積分」が，Q(終状態) $-$ Q(始状態) とはならないことを注意した．これと同様に，仕事の「積分」[22)]

$$W_M = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} d'W_M \equiv \lim_{M \to \infty} \sum_{k=1}^{M} d'W_M(t_k) \tag{6.68}$$

も，W_M(終状態) $-$ W_M(始状態) などとはならない．W_M は状態量でなく，$d'W_M$ は完全微分でないからである．

このことは，準静的過程に限らず，一般に言えることである．たとえばジュールの実験を考えてみよう．熱を加えてから平衡状態になるまで待った「終状態」も，羽根車で仕事を加えてから平衡状態になるまで待った「終状態」も，同じだけのエネルギーを加えたのであれば，まったく同じ平衡状態になるのであった．しかし，前者では $Q > 0, W_M = 0$ で，後者では $Q = 0, W_M > 0$ であるから，式 (6.28) や (6.68) の積分値は，**どうやってその状態に達したかに依存して値が変わる**のである．

特に，2 つの平衡状態 A, B の間を，$A \to B \to A$ のように行って戻る過程を考えると，その間に外部系がした仕事の総和

---

22)　被積分関数にあたるものがないから，極限をとらなくても和の値は同じであり，実は極限をとる必要はない．しかし，脚注 13 と同様の理由で極限をとっておいた．

$$W_M = \int_A^B d'W_M + \int_B^A d'W_M \equiv \int_{A\to B\to A} d'W_M \tag{6.69}$$

は一般にはゼロにはならない．たとえば，$A \to B$ の間は仕事でエネルギーを増し，$B \to A$ の間は熱の移動でエネルギーを元に戻せば，中辺第一項は正で，第二項はゼロなので，その和 W_M は正になる．同様に，外部系から流れ込んだ熱の総和

$$Q = \int_A^B d'Q + \int_B^A d'Q \equiv \int_{A\to B\to A} d'Q \tag{6.70}$$

も，一般にはゼロにならない．この事実を，**$d'W_M$ や $d'Q$ の積分値は一周積分してもゼロにはならない**と表現する．

同様にして，2つの平衡状態 A, C の間を，途中で平衡状態 B を経由して $A \to B \to C$ のように移り変わってゆく過程と，別の平衡状態 B' を経由して $A \to B' \to C$ のように移り変わってゆく過程とでは，仕事や熱の総和は一般には異なる：

$$\int_{A\to B\to C} d'W_M \neq \int_{A\to B'\to C} d'W_M, \quad \int_{A\to B\to C} d'Q \neq \int_{A\to B'\to C} d'Q. \tag{6.71}$$

この事実を，**$d'W_M$ や $d'Q$ の積分値は経路によって異なる**と表現する．

これに対して，状態量については，一周積分すればゼロになるし，積分値は経路に依らない．実際，

$$\begin{aligned}\int_{A\to B\to C} dU &= \int_{A\to B} dU + \int_{B\to C} dU \\ &= (U_B - U_A) + (U_C - U_B) = U_C - U_A \\ &= (U_{B'} - U_A) + (U_C - U_{B'}) \\ &= \int_{A\to B'} dU + \int_{B'\to C} dU = \int_{A\to B'\to C} dU \end{aligned} \tag{6.72}$$

と積分値が途中の経路に依らないことがわかるので，

$$\int_{A\to B\to C} dU = \int_{A\to C} dU \quad (= U_C - U_A) \tag{6.73}$$

のように，途中の経路を省略してしまってよい．特に一周積分では，$\mathrm{C} = \mathrm{A}$ なのでゼロになる：

$$\int_{A\to B\to A} dU = \int_{A\to A} dU = U_A - U_A = 0. \tag{6.74}$$

これは，S, V, N のような他の状態量についても同じである．

ただし，被積分関数があると話は別である．たとえば式 (6.15) の積分は，状態量である V で積分しているが，被積分関数 P がある．P も状態量であるが，この積分値は途中の経路に依存する．それは，式 (6.15) の積分が $\int d'W_M$ に等しいことから明らかである．このように，[状態量]×[状態量の微分] = [不完全微分] となることがあるので，

$$\int [\text{状態量}]\, d[\text{状態量}] \tag{6.75}$$

という形の積分は，一般には一周積分してもゼロにならないし，積分値が経路に依存して変わる．

第 **7** 章

準静的過程における一般の仕事と熱

前章では，簡単な例について仕事と熱を定義した．本章では，準静的過程についてだけだが，仕事と熱をもっと一般の場合に拡張する（さらなる拡張は 13.8 節にて行う）．なお，前章の冒頭で注意したように，**特に断らない限りは，操作を行うためのデバイス（ピストンなど）の質量も摩擦も無視できると仮定する．**

7.1　一般の場合における熱の定義

熱力学の意味での力学的仕事 W_M は，マクロ変数で式 (6.7) のような素朴な形で勘定したものとして定義したのであった．一般の場合には，W_M 以外にも，マクロ変数で素朴な形で勘定できそうなエネルギー移動がありうる．それは，粒子の移動によるエネルギー移動（W_C と書こう）とか，磁気的仕事 $W_{\rm mag}$ などである．そのような一般の場合も，それらの総和

$$W \equiv W_M + W_C + W_{\rm mag} + \cdots \tag{7.1}$$

を用いて，やはり式 (6.10) で**熱** (heat) を定義する．すなわち，

$$Q \equiv (\text{外部系から系に流れ込んだエネルギーの正味の総量}) - W. \tag{7.2}$$

つまり，一般の場合には，物質中で複雑な過程がたくさん起こって，何が「熱」なのかわかりにくくなるのだが，まず，**マクロ変数で単刀直入に勘定できるエネルギー移動をひとつひとつ定義していって「仕事」と呼び，**その総和を W とする．そして，そこに取り入れられなかった**残りのエネルギー移動をひっくるめて「熱」と呼ぶ**のである．

このとき問題になるのは，W_C などの**一般の仕事をどう定義するか**である．W_M のときは，「力」と「位置座標」というミクロな力学にも出てくるものを用いて式 (6.7) のように単純に定義したが，一般の仕事は「単刀直入に」と言

ってもそんなに簡単には定義できない．そこでこの章では，もっと一般の仕事と熱を，「着目系にとって準静的な過程」（7.2 節参照）の場合にきちんと定義し，前章の定理たちがその場合にも成り立つことを示す．

7.2 準静的過程

様々な系がエネルギーや物質をやりとりしているとき，我々はそのうちのいずれかの系に着目して解析をする．そのような系を**着目系**と呼ぶが，しばしば，単に**系** (system) と呼んでしまう．着目系は，いくつかの部分系より成る複合系でもよい．着目系には選ばなかった系で，着目系と熱や仕事をやりとりする系のことを**外部系** (external system) と呼ぶ．着目系と外部系を合わせた系を**全系** (total system) と言う．したがって，着目系が孤立系である場合には，全系 = 着目系である．

ある系がずっと平衡状態にあると見なせるような過程を，**その系にとって準静的な過程**と呼ぶことにする．このような過程は，その系に起こる変化のスピードがその系が平衡状態に達するスピードよりも十分遅いようにすれば（十分な精度で）達成できる．たとえば，気体に仕事をしたり熱を流しこんだりするのを非常にゆっくりとやった場合とか，気体が風船からゆっくりと抜けてゆく場合に，その気体にとって準静的な過程になる．

注意して欲しいことは，**準静的な過程かどうかは，どの系について言っているのかで変わる**ことである．たとえば，着目系と外部系 1 の間の仕切り壁を外部系 2（たとえば人間の手）がゆっくりと動かすような場合には，着目系 + 外部系 1 という複合系はずっと平衡状態にあると見なせるので，この複合系にとって準静的な過程になる．しかし，仕切りを動かすスピードをもう少し速くすると，必ずしもそうではなくなる．その場合，もしも着目系がずっと平衡状態にあると見なせるならば，**着目系にとって準静的な過程**であるが，外部系 1 にとっては準静的な過程とは限らない．一方，もしも外部系 1 がずっと平衡状態にあると見なせるならば，この**外部系にとって準静的な過程**であるが，着目系にとっては準静的な過程とは限らない．さらに，個々の系がずっと平衡状態にあると見なせるならば**個々の系にとって準静的な過程**であるが，そのような場合でも，**全系にとって準静的な過程**とは限らない．たとえば，

例 7.1 高温系と低温系を，熱を伝えはするがあまり熱の流れがよくない壁で

接触させる．この場合，個々の系にとっては熱の流れるスピードはゆっくりなので準静的な過程である．しかし，全系にとっては熱の流れるスピードはゆっくりではなく，準静的な過程ではない！　なぜなら，全系が平衡に達する時間は非常に長く，まさにその時間スケールで熱が流れるからである．したがって，全系については，外部から断熱しておいたとしても定理 6.6 は適用できず，例 9.3 (p.193) で示すように全系のエントロピーは強増加する．■

このように，どの系にとって準静的な過程かを明確にすることが大切である．本書では，**単に「準静的な過程」あるいは「準静的過程」と言うときには，着目系にとって準静的な過程のことを指す**ことにする．つまり，次のようにまとめられる：

定義： 準静的過程

ある系がずっと平衡状態にあると見なせるような過程を，その系**にとって準静的な過程**と呼ぶ．特に，着目系にとって準静的な過程のことを，**準静的過程** (quasistatic process) と呼ぶ．

なお，**準静的過程という言葉をどんな意味で使うかは，教科書によってかなりばらついている**ので注意して欲しい．たとえば，代表的な参考書である参考文献 [5] では全系にとって準静的な過程のことを準静的過程と呼んでいる．一方，いわゆる**可逆過程** (reversible process) （9.5 節参照）のことを準静的過程と呼んでいる本もある．この「可逆過程」の意味も，教科書によってばらついている．また，参考文献 [1] の準静的過程の定義は，これらのいずれとも異なっている．つまり，これらの用語は文献ごとに異なる方言のようなものになってしまっている．だから，読者が他の教科書を参照するときには，定義の違いに惑わされずに，議論の中身の方をしっかり理解するようにして欲しい．なぜならば，どの定義であろうが正しく適用すれば，実験結果に関する予言は同じになるから，言葉遣いの違いは取るに足らないものだからだ．

7.3 気体粒子が透過性の容器に入っている場合

前章と同様にシリンダーに気体を入れた場合を考えるが，今度は，**気体粒子がシリンダーやピストンを透過しうるとする**．この場合の，（着目系にとって）

準静的な過程における仕事と熱を考察する．

前と同様に，準静的過程ではその一部始終に式 (6.18) が使えるので，1 次微分は，

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \qquad (\text{準静的過程}). \tag{7.3}$$

これは 2 つの平衡状態における U の値の差だが，エネルギー保存則によって，平衡状態の間を移り変わる間に系に流れ込んだ正味のエネルギーに等しい．

力学的仕事（として流れ込んだエネルギー）は，前章と同様に，式 (7.3) のなかの V の変化によるエネルギーの上昇を表す項に等しいと定義するのが自然である：

$$d'W_M = -PdV \qquad \text{：準静的過程で系になされた力学的仕事}. \tag{7.4}$$

一方，式 (7.3) の最後の項 μdN は，N の変化（粒子の出入り）によるエネルギーの上昇を表している．エネルギーを担うものは，粒子や場（電磁場など）であるから，粒子が出入りすれば，それだけで一定のエネルギーの移動がある．この項はそれを表していると解釈できる．つまり，「系に粒子を持ち込んだときのエネルギー上昇は，持ち込んだために S や V が変化したことに伴う TdS や $-PdV$ という寄与だけでなく，持ち込んだ粒子 1 mol あたり μ だけ上昇するような部分もある」と解釈できる[1]．この，粒子の出入りによる仕事 μdN を**化学的仕事** (chemical work) と呼び，$d'W_M$ に似せて $d'W_C$ と書くことにする：

$$d'W_C \equiv \mu dN \qquad \text{：準静的過程で系になされた化学的仕事}. \tag{7.5}$$

そうすると，**仕事** (work) と呼んだものの総和は，

$$d'W = d'W_M + d'W_C \tag{7.6}$$

となる．これを用いて，「仕事として捉えきれなかったエネルギー移動の総量」として「熱」を式 (7.2) で定義すると，エネルギー保存則より，

1) ♠ このことから，μ を力学におけるポテンシャルエネルギーと同一視したくなるかもしれないが，実際にはかなり違う．そもそも $dU = \mu dN$ ではなく，dU を $TdS, -PdV, \mu dN$ と熱力学的に分割したときの係数 μ なのである．また，統計力学を用いてミクロな（量子）力学から μ を計算してみると，一粒子ポテンシャルエネルギーも寄与するが，それ以外に粒子間相互作用に由来する複雑な（かつ興味深い）寄与がある．

$$d'Q = dU - d'W = TdS \qquad ：準静的過程で系に流れ込んだ熱 \quad (7.7)$$

となる（後半の等号は式 (7.3)〜(7.6) を用いた）．つまり，前章と同様に準静的過程では TdS が熱になり，定理 6.3 (p.135) などが成り立つ．

要するに，系のエネルギー変化を

$$dU = d'Q + d'W_M + d'W_C \tag{7.8}$$

のように熱の移動・力学的仕事・化学的仕事に分解して考えたとき，準静的過程では $d'Q = TdS$, $d'W_M = -PdV$, $d'W_C = \mu dN$ と考えるのが自然であり，これらはそれぞれ，「S, V, N の変化による系のエネルギーの上昇」であると同時に，「系の S, V, N を変化させるような形態で外部から系に流れ込んだエネルギー」でもある．

このようにして微小な変化に伴う熱と仕事が定義できたので，微小でない有限な変化は，（通常の微積分と同じように）微小変化の足し算（積分）で計算できる：

$$Q = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} d'Q = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} TdS, \tag{7.9}$$

$$W_M = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} d'W_M = -\int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} PdV, \tag{7.10}$$

$$W_C = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} d'W_C = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} \mu dN. \tag{7.11}$$

ただし，これらの積分は，6.5.2 項や 6.9.3 項で説明した積分と同様に，始状態から終状態に至る途中の経路をすべて指定した積分である．そうでないと，経路に依存するので値が定まらないからだ．

7.4　一般の系の場合

もっと一般の系の場合も同様である．すなわち，準静的過程では式 (5.23) が成立するので，エネルギーの自然な変数 $S, X_1, \cdots, X_t$ のうちの $X_1, \cdots, X_t$ のそれぞれについて，「仕事」を

$$d'W_k \equiv P_k dX_k \qquad ：準静的過程で系になされた X_k の変化を伴う仕事 \tag{7.12}$$

で定義し，それらでは捉えきれなかったエネルギー移動として「熱」を

式 (7.2) で定義する．すると，エネルギー保存則と $dU = TdS + \sum_{k=1}^{t} P_k dX_k$ より，

$$d'Q = dU - \sum_{k=1}^{t} d'W_k = TdS \qquad \text{：準静的過程で系に流れ込んだ熱} \tag{7.13}$$

となるので，結局，準静的過程ではやはり TdS が熱になり，定理 6.3 (p.135) が一般に成り立つ．したがって，それから導かれた定理 6.4〜6.6 も成り立つ．前章の残りの定理はもともと一般の場合に示されているから，結局，**前章のすべての定理が一般の場合にも成り立つ**のである．

また，上式を書き換えると，

$$dU = d'Q + \sum_{k=1}^{t} d'W_k \tag{7.14}$$

と書け，右辺の各項は，それぞれ「準静的過程における S, X_k の変化による系のエネルギーの上昇」であると同時に「準静的過程において，系の S, X_k を変化させるような形態で外部から系に流れ込んだエネルギー」を表すことになる．

このようにして微小な変化に伴う熱と仕事が定義できたので，微小でない有限な変化は，（通常の微積分と同じように）微小変化の足し算（積分）で計算できる：

$$Q = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} d'Q = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} TdS, \tag{7.15}$$

$$W_k = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} d'W_k = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} P_k dX_k. \tag{7.16}$$

ただし，これらの積分は，始状態から終状態に至る途中の経路をすべて指定した積分である．そうでないと，経路に依存するので値が定まらない．そして，仕事の総量は，

$$W = \sum_{k=1}^{t} W_k = \sum_{k=1}^{t} \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} P_k dX_k \tag{7.17}$$

である．準静的過程では，系の基本関係式さえ知っていれば，これらの表式を用いて熱も仕事も計算できる．

以上の説明でわかったと思うが，**マクロ系のエネルギー移動を考えるときには，熱という目立たないエネルギー移動があることを忘れるな**（これを忘れる

と，エネルギー保存則が破れているかのように見えてしまう）ということが重要である．そして，この事実は，式 (5.23) で，$dX_1 = dX_2 = \cdots = dX_t = 0$ でも $dU \neq 0$ になりうること，つまり，エネルギーの自然な変数のなかで，S 以外のすべての示量変数を一定に保ったままでも，エネルギーが，

$$dU = TdS \quad \text{when } dX_1 = dX_2 = \cdots = dX_t = 0 \tag{7.18}$$

のように変化しうる（外部系とエネルギーを交換しうる）ということに，端的に表されているのである．

第8章 2つの系の間の平衡

系が平衡状態にあるときは，要請Iよりその部分系はどれも平衡状態にある．これは見方を変えると，それぞれの部分系が平衡状態にあるだけではなく全体系としても平衡状態にある，と言うこともできる．このことをしばしば，「部分系の間の**平衡** (equilibrium) が達成されている」と言う．この章では，平衡が達成されている2つの部分系の，マクロ変数の平衡値の間の関係を考察する[1)]．また，平衡状態がほとんどの場合に要請IIで一意的に決定できる理由も説明する．

8.1 エントロピーの間の不等式

2つの単純系1, 2が，ある「壁」を介して接しているような複合系を考える．「壁」は，系1, 2の間の束縛条件，すなわち複合系の内部束縛条件 $C_1, C_2, \cdots$ を課すが，それは部分系のエントロピーの自然な変数 $U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots$ のとりうる値に対する制限になる．また，$U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots$ と複合系の $U, X_1, \cdots$ の間には，相加性

$$U = U^{(1)} + U^{(2)}, \quad X_k = X_k^{(1)} + X_k^{(2)} \quad (k = 1, 2, \cdots) \tag{8.1}$$

が成り立つので，もしも $U, X_1, \cdots$ の値が固定されていたら，これもまた $U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots$ のとりうる値に対する制限になる．要請IIより，このような与えられた制限（条件）を満たす範囲内で $U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots$ の値を様々に変えてみたときに，複合系のエントロピー S と，部分系のエントロピー $S^{(1)}, S^{(2)}$ の間

1) ♠ 関連する事項として，**熱力学第0法則**というものがある．これはルーズに言うと「3つの系 A, B, C について，A と B の間も B と C の間も平衡が達成されていれば，A と C の間も平衡が達成されている」ということであるが，正確に述べようとすると意外と難しい．本書の理論体系では必要なことはすべて要請 I, II から正しく導けるので，第0法則を別個に要請することはしない．

には，$S(U, X_1, \cdots; C_1, C_2, \cdots) \geq S^{(1)}(U^{(1)}, X_1^{(1)}, \cdots) + S^{(2)}(U^{(2)}, X_1^{(2)}, \cdots)$ という不等式が成り立つ．つまり，

$$
\begin{aligned}
&S(U, X_1, \cdots; C_1, C_2, \cdots) \\
&\quad \geq S^{(1)}(U^{(1)}, X_1^{(1)}, \cdots) + S^{(2)}(U - U^{(1)}, X_1 - X_1^{(1)}, \cdots).
\end{aligned} \tag{8.2}
$$

ただし，右辺の $S^{(i)}(U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots)$ は，その引数の値の $U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots$ をもって部分系 i が平衡状態にあるときのエントロピーの値である．この不等式の右辺を $\widehat{S}$ と記すと，与えられた条件の下で，$\widehat{S}$ が最大になって等号が成立するときが複合系の平衡状態であった．そのときの $U^{(1)}, X_1^{(1)}, \cdots$ の値がこれらの変数の平衡値であるが，それを $\bar{U}^{(1)}, \bar{X}_1^{(1)}, \cdots$ と記そう．もちろん，そのときの $U^{(2)}, X_1^{(2)}, \cdots$ の平衡値は $U - \bar{U}^{(1)}$，$X_1 - \bar{X}_1^{(1)}$，$\cdots$ であるが，これらを $\bar{U}^{(2)}$，$\bar{X}_1^{(2)}$，$\cdots$ と書こう．

$S^{(1)}, S^{(2)}$ が上に凸な関数であるために，数学の定理 4.6-(iv) (p.90) より，$\widehat{S}$ も $U^{(1)}, X_1^{(1)}, \cdots$ について上に凸な関数である．したがって，右辺に数学の定理 4.3 (p.88) を適用することができ，次のことが言える：もしも $U^{(1)}, X_1^{(1)}$, $\cdots$ に関する $\widehat{S}$ の 1 階偏微分係数がゼロになる点があれば，最大値（平衡値）を与える $\bar{U}^{(1)}, \bar{X}_1^{(1)}, \cdots$ はその点である．

仮に $\widehat{S}$ が凸関数でなくて単に連続的微分可能というだけだったならば，微係数がゼロになるところで最大値をとるとは限らない．たとえば極大（局所的な最大値）にすぎないかもしれないし，あるいは極小値かもしれない．ところが，エントロピーの凸性から $\widehat{S}$ の凸性が従い，その結果，微係数がゼロになるだけで最大値をとる点であることが保証されるのである．したがって，以下で導く条件は，2 つの系の間の平衡の**必要十分条件になっている．**

以下では，$U, X_1, \cdots$ は平衡値に固定して議論する．$U, X_1, \cdots$ の値が（保存量でないとか 1 + 2 が孤立していない等の理由で）**実際には固定されていなくても，$\boldsymbol{U, X_1, \cdots}$ の値が平衡値のときには上記の不等式は常に成立する**から，平衡値に固定されているとして議論した以下の結果は常に正しい．

8.2 熱の交換が可能な単純系の間の温度の一致

まず，壁が透熱材料でできていて熱の交換が可能な場合を考えよう．この場合は，熱の移動により，U を部分系 1 と 2 の間で，他の相加変数とは独立にやりとりできる．つまり，$X_1^{(i)}, X_2^{(i)}, \cdots$ が変化してもしなくても，熱の移動

によって $U^{(i)}$ が変化しうる．

この場合，式 (8.2) で $X_1^{(1)}=\bar{X}_1^{(1)}, X_2^{(1)}=\bar{X}_2^{(1)},\cdots$ とおいた次の不等式も（すぐ下で述べる範囲の）任意の $U^{(1)}$ について成立することになる：

$$\begin{aligned}&S(U,X_1,\cdots;C_1,C_2,\cdots)\\&\geq S^{(1)}(U^{(1)},\bar{X}_1^{(1)},\cdots)+S^{(2)}(U-U^{(1)},\bar{X}_1^{(2)},\cdots).\end{aligned}\tag{8.3}$$

右辺の $U^{(1)}$ についての偏微分係数は，逆温度 $B^{(i)}=\dfrac{\partial S^{(i)}}{\partial U^{(i)}}$ を用いて

$$B^{(1)}(U^{(1)},\bar{X}_1^{(1)},\cdots)-B^{(2)}(U-U^{(1)},\bar{X}_1^{(2)},\cdots)\tag{8.4}$$

と書ける．$U^{(i)}$ の下限を $U_{\mathrm{G}}^{(i)}$ $(i=1,2)$ とすると，$U^{(1)}$ は，

$$U^{(1)}>U_{\mathrm{G}}^{(1)},\ U^{(2)}>U_{\mathrm{G}}^{(2)},\ U^{(1)}+U^{(2)}=U\tag{8.5}$$

をすべて満たさねばならない．したがって，$U^{(1)}$ の変域は，$U_{\mathrm{G}}^{(1)}<U^{(1)}<U-U_{\mathrm{G}}^{(2)}$ である．$U^{(1)}\to U_{\mathrm{G}}^{(1)}$ では，定理 5.1 (p.105) より $B^{(1)}(U^{(1)},\cdots)\to+\infty$ だが，$B^{(2)}(U-U^{(1)},\cdots)=B^{(2)}(U^{(2)},\cdots)$ の方は，$U^{(2)}$ が下限 $U_{\mathrm{G}}^{(2)}$ から離れるので，逆温度の単調性から，上限まではいかない．ゆえに，$U^{(1)}\to U_{\mathrm{G}}^{(1)}$ では $B^{(1)}>B^{(2)}$ である．一方 $U^{(1)}\to U-U_{\mathrm{G}}^{(2)}$ では，$U^{(2)}\to U_{\mathrm{G}}^{(2)}$ となるので，反対に $B^{(1)}<B^{(2)}$ となる．これらの両極端の間の $U^{(1)}$ の値については，定理 5.1 (p.105) より，$B^{(1)},B^{(2)}$ は連続的に変化する．したがって，必ず $B^{(1)}=B^{(2)}$ となるような $U^{(1)}$ が存在する．そこでは $\widehat{S}$ の微係数である式 (8.4) がゼロになるから，8.1 節で述べたことから，そのような $U^{(1)}$ の値が，$\widehat{S}$ の最大値を与える平衡値 $\bar{U}^{(1)}$ である．すなわち，

$$B^{(1)}(\bar{U}^{(1)},\bar{X}_1^{(1)},\cdots)=B^{(2)}(\bar{U}^{(2)},\bar{X}_1^{(2)},\cdots)\tag{8.6}$$

であり，このときに，そしてこのときに限り，複合系は平衡状態になる．$B^{(1)},B^{(2)}$ はそれぞれ $T^{(1)},T^{(2)}$ の逆数であるから，次の重要な定理を得る：

定理 8.1　平衡状態における温度の一致： 平衡状態においては，熱の交換が可能な 2 つの単純系の温度は一致する．したがって，任意の複合系を，任意に単純系に分割したときに，[どの 2 つの単純系についてもこれが当てはまるのだから] 平衡状態においては，熱の交換が可能なすべての単純系の温度は一致する．

逆に言えば，もしも熱の交換が可能な2つの単純系が，それぞれは平衡状態にあるが異なる温度を持っていたならば，全体としては平衡状態には達しておらず，9.4節で述べるように平衡状態を目指して熱が流れる．つまり，温度差がゼロなら熱は流れず，温度差があると流れる．この意味で，**（逆）温度というのは，熱の流れを司るポテンシャルのようなもの**なのだ．

問題 8.1　この節の議論の内容を，自分のスタイルでくりかえせ．

8.3　2つの系の示強変数の一致——一般の場合

以上の議論は，温度以外の示強変数にもただちに拡張できる．部分系1と2の間で，U と X_k を，他の相加変数とは（またお互いにも）独立にやりとりできる場合を考えよう．つまり，$X_l^{(i)}$ $(l \neq k)$ が変化してもしなくても，$U^{(i)}$ と $X_k^{(i)}$ が変化しうるケースである．これは，壁が透熱であるうえに，固定されていない $(X_k = V)$ とか，粒子を透過させる $(X_k = N)$ とかいう場合である．

まず，透熱であることから，定理8.1 (p.165) により $T^{(1)} = T^{(2)}$ が言える．次に，式 (8.2) の特別な場合として，次の不等式が成り立つことに注意する：

$$\begin{aligned} &S(U, X_1, \cdots ; C_1, C_2, \cdots) \\ &\quad \geq S^{(1)}(\bar{U}^{(1)}, \cdots, X_k^{(1)}, \cdots) + S^{(2)}(\bar{U}^{(2)}, \cdots, X_k - X_k^{(1)}, \cdots). \end{aligned} \tag{8.7}$$

右辺の関数は $X_k^{(1)}$ についていつも微分可能であったから，8.2節と同様な議論により，

$$\Pi_k^{(1)}(\bar{U}^{(1)}, \cdots, \bar{X}_k^{(1)}, \cdots) = \Pi_k^{(2)}(\bar{U}^{(2)}, \cdots, \bar{X}_k^{(2)}, \cdots) \tag{8.8}$$

を得る[2)]．$T^{(1)} = T^{(2)}$ であることと，エネルギー表示の示強変数 P_k との関係 $\Pi_k = -P_k/T$ を考慮すると，これは $P_k^{(1)} = P_k^{(2)}$ をも意味する．

U と X_k 以外にも，部分系1と2の間で，他の相加変数とは（またお互いにも）独立にやりとりできる相加変数 $X_{k'}$ がある場合にも，以上と同様な議論が成り立つ．こうして次の重要な定理が得られる：

---

2) ♠ 解があることは温度の場合ほど自明ではないが，ほとんどの場合は解がある．実用的には，とりあえず解があるとして計算してゆき，万が一求まらなかったときに改めて解の存在を疑うぐらいで十分である．

定理 8.2 平衡状態における示強変数の一致： 2つの単純系の間で，U, $X_k, X_{k'}, \cdots$ を，他の相加変数とは（またお互いにも）独立にやりとりできる場合には，平衡状態において，温度も，$X_k, X_{k'}, \cdots$ に共役な示強変数 $P_k, P_{k'}, \cdots$ （や $\Pi_k, \Pi_{k'}, \cdots$ ）の値も一致する．

また，8.1 節で述べたことから，これは2つの単純系の間の平衡が達成されるための必要十分条件になっており，したがってこの定理の逆も成り立つ：

定理 8.3 2つの単純系の間で，$U, X_k, X_{k'}, \cdots$ を，他の相加変数とは（またお互いにも）独立にやりとりできるとする．もしも，単純系がそれぞれ平衡状態にあり，温度も $X_k, X_{k'}, \cdots$ に共役な示強変数の値も両者で一致するのであれば，2つの単純系の間の平衡が達成されている（すなわち，この2つの単純系よりなる複合系は平衡状態にある）．

8.2 節の終わりで，温度が熱の流れを司るポテンシャルのようなものだと述べた．これらの定理により，同様なことが他の示強変数にも言える．すなわち，**相加変数 $\boldsymbol{X_k}$ に共役な示強変数は，$\boldsymbol{X_k}$ の流れを司るポテンシャルのようなもの**なのである[3]．たとえば，2つの単純系が（それぞれは平衡状態にあるが）$\mu^{(1)} \neq \mu^{(2)}$ であったなら，化学ポテンシャルの差 $\mu^{(1)} - \mu^{(2)}$ を解消して全体として平衡状態に達するために，2つの単純系の間に粒子が流れる．

例 8.1 1成分の気体の系を壁で2分割した複合系の場合，$U, X_1, \cdots = U, V, N$ であり，V, N に共役な示強変数は（エネルギー表示をとると）$-P, \mu$ だから，

- 壁が熱を通すとき

$$T^{(1)} = T^{(2)}. \tag{8.9}$$

- 壁が熱を通し，可動なとき

---

3) ♠♠p.111 の補足でも触れたように，熱力学を非平衡状態に拡張しようとすると，P_k よりも Π_k の方が基本的な「流れを司るポテンシャル」だと思えてくるのだが，平衡熱力学の範囲ではどちらでもよい．

$$T^{(1)} = T^{(2)} \text{ かつ } P^{(1)} = P^{(2)}. \tag{8.10}$$

- 壁が熱を通し，可動で，物質も通すとき

$$T^{(1)} = T^{(2)} \text{ かつ } P^{(1)} = P^{(2)} \text{ かつ } \mu^{(1)} = \mu^{(2)}. \tag{8.11}$$

8.4 ♠ 特殊なケース——断熱された 2 つの系の間の平衡

以上の議論を，部分系 1, 2 の間の壁が断熱である場合に拡張しようとすると，特殊な状況になっていることがわかる．断熱されているのに可動だったりしたら，熱力学というよりも力学の問題に近くなってくるからである．

たとえば，$U, X_1, \cdots, X_t = U, V, N$ で，1, 2 の間の壁が粒子も熱も通さない可動壁である場合には，式 (8.2) は

$$\begin{aligned} &S(U, V, N; C_1, C_2) \\ &\quad \geq S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, \bar{N}^{(1)}) + S^{(2)}(U - U^{(1)}, V - V^{(1)}, N - \bar{N}^{(1)}) \end{aligned} \tag{8.12}$$

となる．ただし，C_1 は間の壁が断熱であることを表し，C_2 はそれが粒子も通さないことを表すとする．この場合，$N^{(1)}$ は変化しようがないから，最初に与えられた値（それは平衡値に等しい）である $\bar{N}^{(1)}$ にしてある．

複合系 $1+2$ が全体として孤立しているとすると，1 と 2 は，直接はもちろんのこと，外部の系を経由してでも熱の交換ができないことになる．そうすると，前節の定理の条件が満たされないから，平衡状態においても $T^{(1)} \neq T^{(2)}$ でありうる．そのこと自体は（いわば当然なので）よいのだが，次のように特殊な状況になっている：式 (8.2) において，**$U^{(1)}$ が $V_1^{(1)}$ と独立には変化させられない！**[4] したがって，式 (8.12) の右辺の最大値を求めるとき，$U^{(1)}$ と $V^{(1)}$ を独立変数とは見なせない．

特に，準静的過程を考えると，$dU^{(1)} = -P^{(1)}dV^{(1)}$, $dU^{(2)} = -P^{(2)}dV^{(2)}$ のようになっている．$dU^{(2)} = d(U - U^{(1)}) = -dU^{(1)}$,$dV^{(2)} = d(V - V^{(1)}) =$

---

4) ♠ 羽根車を外から差し込んで回すとか，仕切り壁を手で激しく揺すって最後に元の位置に戻すようにすれば可能じゃないかと思うかもしれないが，それだと「複合系が孤立している」という条件を満たさない．しかも，U が増加してしまうので，「与えられた U の値の下で」という条件も満たさない．

$-dV^{(1)}$ であるから，これらの式は $P^{(1)}dV^{(1)} = -P^{(2)}dV^{(2)} = P^{(2)}dV^{(1)}$ を与える．これから，$P^{(1)} = P^{(2)}$ を得る．これは，「可動壁で仕切られた 2 つの系が平衡状態にあれば両者の圧力は一致する」という当然のことを言っているが，これを導くのには式 (8.12) を使っていないことに注意しよう．この場合に式 (8.12) は何を与えるかというと，$V^{(1)}$ を変化させたときの 1 次微分が，$dU^{(1)} = -P^{(1)}dV^{(1)}$ より

$$S^{(1)}(\bar{U}^{(1)} + dU^{(1)}, \bar{V}^{(1)} + dV^{(1)}, \bar{N}^{(1)}) - S^{(1)}(\bar{U}^{(1)}, \bar{V}^{(1)}, \bar{N}^{(1)})$$
$$= B^{(1)}dU^{(1)} + \Pi_V^{(1)}dV^{(1)} = -\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}}dV^{(1)} + \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}}dV^{(1)} = 0 \qquad (8.13)$$

のようにゼロになってしまう．つまり，$V^{(1)}$ を変化させても $S^{(1)}$ の値が変わらない．同様に，$V^{(2)}$ を変化させても $S^{(2)}$ の値が変わらないこともわかる．このため式 (8.12) は，成り立ってはいるものの，$U^{(1)}, V^{(1)}$ の平衡値 $\bar{U}^{(1)}$, $\bar{V}^{(1)}$ を一意的には定めてくれなくなる！

実際，たとえば理想気体の場合を考えると，式 (5.41) と (5.42) より $P = U/cV$ だから，$P^{(1)} = P^{(2)}$ を満たすためには $U^{(1)}/V^{(1)} = U^{(2)}/V^{(2)}$ であればよい．すなわち，次式が満たされればよい：

$$\frac{U^{(1)}}{V^{(1)}} = \frac{U - U^{(1)}}{V - V^{(1)}}. \qquad (8.14)$$

ところがこれは，$U^{(1)}/V^{(1)} = U/V$ でありさえすれば，どんな $U^{(1)}, V^{(1)}$ の値でも満たされる．たとえば $U = 1\,\mathrm{J}$, $V = 1\,\mathrm{cm}^3$ の場合，$U^{(1)} = 0.1\,\mathrm{J}$, $V^{(1)} = 0.1\,\mathrm{cm}^3$ でもいいし，$U^{(1)} = 0.2\,\mathrm{J}$, $V^{(1)} = 0.2\,\mathrm{cm}^3$ でもいい．これは，熱力学の範囲ではどれが平衡状態になっても構わないことを示している[5)]．そのため，もしも実験を行ったらば，実験結果は，物質が非平衡状態になっているときに生ずる散逸の大きさなどの，熱力学の枠から出ているような効果に敏感に依存することになる．

この断熱可動壁のケースのように，**2 つの系の間が断熱されているが仕事をやりとりできる（系の間が完全な壁でない）という場合には，その複合系の平衡状態が熱力学だけでは一意的には定まらないという特殊なものになる**．このようなケースには適用できない要請を出発点においている教科書も少なくないが，**本書の要請はこの場合にも成り立ち**，正しく「与えられた U, V, N と内部

5) ♠ さりとて，このような平衡状態たちを同一視するのも無理がある．なぜなら，互いに温度などが異なるからである．

束縛だけでは平衡状態は一意的には定まらない」という答えを返してくれる．

簡単のため，この章の残りの節では，2 つの系の間が透熱である場合を考えることにする．

8.5 部分系のマクロ変数の平衡値の決定法

2 つの単純系の間の平衡が達成される条件である式 (8.6), (8.8) において，両辺の関数の引数は，$U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots$ の平衡値 $\bar{U}^{(i)}, \bar{X}_1^{(i)}, \cdots$ であった ($i = 1, 2$)．これらの値を求める方法を述べよう．記述を簡明にするために，$U = X_0$, $B = \Pi_0$ と書く．

系 1, 2 の間の「壁」が，$X_0^{(i)}$ を含む $L + 1$ 種類の示量変数 $X_0^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_L^{(i)}$ の値が互いに独立に変わることを許すような「壁」であるとしよう．これは，逆に言えば，残りの示量変数 $X_{L+1}^{(i)}, X_{L+2}^{(i)}, \cdots$ の値は，与えられた $X_{L+1}, X_{L+2}, \cdots; C_1, \cdots, C_b$ と，相加性 (8.1) だけを用いて定まることを意味する．したがって，$X_0^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_L^{(i)}$ ($i = 1, 2$) の平衡値を決定する方法を示せば十分である．

これらは $2(L + 1)$ 個の独立した式があれば決定できるが，相加性を表す式 (8.1) と，示強変数の釣り合いを表す式 (8.6), (8.8) をまとめた

$$\Pi_k^{(1)}(\bar{X}_0^{(1)}, \bar{X}_1^{(1)}, \cdots) = \Pi_k^{(2)}(\bar{X}_0^{(2)}, \bar{X}_1^{(2)}, \cdots) \quad (k = 0, 1, \cdots, L) \quad (8.15)$$

が，ちょうどそれになっている．実際，どちらも $k = 0, 1, \cdots, L$ のそれぞれについて得られるので，合計してちょうど $2(L+1)$ 個の式が得られる．（3.5.1 項に述べた，与えられた条件だけでは平衡状態が定まらないケース (A), (B) を除くと，これらは互いに独立な式になるので）それらを連立して解いてやれば，$X_0^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_L^{(i)}$ ($i = 1, 2$) の平衡値が求まる．こうして，$U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots$ の平衡値がすべて求まる．もちろん，具体的な計算を行うには，式 (8.15) の両辺の関数形があらわに知れていなければならないが，それは，各単純系の基本関係式の関数形を知っていれば十分である．そして，各単純系のエントロピーの自然な変数の値がこうして求まったならば，基本関係式から，示強変数の値もすべて求まる．

このようにして，（3.5.1 項の (A), (B) のケースを除くと）**各単純系の基本関係式の関数形を知ってさえいれば，$U, X_1, \cdots, X_t$ の値と内部束縛条件 $C_1, \cdots, C_b$ が与えられたときに，平衡状態が決定できる！**

例 8.2 2.7.2 項の平衡状態を 3.4 節で求めたが，ここではそれを上で述べた方法で求めてみよう．基本関係式が (3.3) で与えられる系の逆温度は，

$$B = \frac{K}{3}\left(\frac{VN}{U^2}\right)^{1/3} \tag{8.16}$$

である．図 2.3(a), (b) のいずれの場合も 2 つの部分系の間で熱がやりとりできるから，定理 8.1 (p.165) より，

$$\left(\frac{V^{(1)}N^{(1)}}{U^{(1)2}}\right)^{1/3} = \left(\frac{V^{(2)}N^{(2)}}{U^{(2)2}}\right)^{1/3}. \tag{8.17}$$

C_1 は $N^{(1)} = N/2$ (ゆえに $N^{(2)} = N/2$) であるとしているから，これは簡単に

$$\frac{V^{(1)}}{U^{(1)2}} = \frac{V - V^{(1)}}{(U - U^{(1)})^2} \tag{8.18}$$

となる．まず (b) の場合を考えると，$V^{(1)}$ の値は C_2 で定まるから，この式によって残りの未知数である $U^{(1)}$ の値も一意的に定まる．たとえば C_2 が $V^{(1)} = V/3$ であれば，ただちに $U^{(1)} = (\sqrt{2}-1)U$ （ゆえに $U^{(2)} = (2-\sqrt{2})U$）を得る．これは式 (3.23) と一致する．こうして求めた $U^{(1)}$, $U^{(2)}$ (と $V^{(1)}, V^{(2)}$) の値を式 (3.17) に代入すればただちに式 (3.22) を得る．様々な示強変数の値もわかる（下の問題）．一方，(a) の場合は，C_2 が課されていないので，$U^{(1)}$ だけでなく $V^{(1)}$ の値も変わりうる．したがって，定理 8.2 (p.167) より，B だけでなく，

$$P = \frac{\Pi_V}{B} = \frac{K}{3B}\left(\frac{UN}{V^2}\right)^{1/3} = \frac{U}{V} \tag{8.19}$$

の一致も要求される．すなわち，

$$\frac{U^{(1)}}{V^{(1)}} = \frac{U - U^{(1)}}{V - V^{(1)}}. \tag{8.20}$$

これと式 (8.18) とが同時に要求されるわけだ．2 つの未知数 $U^{(1)}, V^{(1)}$ に対して式が 2 本あるので，解は一意的に定まる．解はまともに計算してもいいが，今の場合は，物理的状況が，部分系 1$\leftrightarrow$ 部分系 2 という入れ替えに対して対称だから[6]，解は明らかに

6) 数学的に言えば，「要求されているすべての式が，$U^{(1)}, V^{(1)} \leftrightarrow U^{(2)}, V^{(2)}$ という入れ替えに対して対称だから」ということになるが，上述の考え方の方が物理的センスが良い．慣れてきたら，そのようなセンスを身につけて欲しい．

$$U^{(1)} = U^{(2)} = U/2,\ V^{(1)} = V^{(2)} = V/2 \tag{8.21}$$

である．これらは確かに式 (8.18), (8.20) を満たす（ゆえに，8.1 節で述べたことから，これらが平衡値であることも保証される）．こうして求めた $U^{(1)}$, $U^{(2)}, V^{(1)}, V^{(2)}$ の値を式 (3.17) に代入すれば，ただちに式 (3.30) を得る．それらの結果から，様々な示強変数の値もわかる（下の問題）．■

この例でわかるように，**平衡状態を求めるには，3.4 節でやったように要請 II から実直に計算してゆくよりも，定理 8.1，定理 8.2 を用いる方が簡単である**．両者の計算を比較してみれば，3.4 節で行った計算の一部が，ちょうど定理 8.1, 定理 8.2 を導く計算に相当していることに気づくであろう．だから，これらの定理を使うことによって計算が省略できるのである．

問題 8.2 上記の例を自分で計算してみよ．

問題 8.3 上記の例の (a), (b) それぞれの場合の $T^{(i)}, P^{(i)}$ の平衡値を求めよ．

8.6 エネルギー最小の原理

ここまでの結果は，エントロピー表示でエントロピー最大の原理（要請 II-(v)）を用いて導いたが，同様のことをエネルギー表示でやってみよう．

この表示では，$U^{(1)}, U^{(2)}$ の代わりに $S^{(1)}, S^{(2)}$ を独立変数に選んで，その値を自由に変えてみて平衡状態を見つけることになる．そこでまず式 (8.1) を

$$S = S^{(1)} + S^{(2)}, \quad X_k = X_k^{(1)} + X_k^{(2)} \quad (k = 1, 2, \cdots) \tag{8.22}$$

に置き換える．S の式は，X_k の式と同様に，「変数 $S^{(1)}, S^{(2)}$ の値を変えてみるときは，その和を一定値 S に保って変えなさい」と言っているだけで，エントロピー表示のときのように関数 $S^{(1)}, S^{(2)}$ から関数 $\widehat{S}$ を定義しているのとはまったく違う．$\widehat{S}$ に対応するのは，対応関係から言って，次式で定義される関数 $\widehat{U}$ のはずだ：

$$\widehat{U} \equiv U^{(1)}(S^{(1)}, X_1^{(1)}, \cdots) + U^{(2)}(S^{(2)}, X_1^{(2)}, \cdots). \tag{8.23}$$

ここで，右辺の $U^{(i)}(S^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots)$ は，その引数の値の $S^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots$ をもって部分系 i が平衡状態にあるときのエネルギーの値であり，4.6 節で述べたように下に凸な関数である．式 (8.22) を代入すると，

$$\widehat{U} = U^{(1)}(S^{(1)}, X_1^{(1)}, \cdots) + U^{(2)}(S - S^{(1)}, X_1 - X_1^{(1)}, \cdots). \qquad (8.24)$$

を得るが，数学の定理 4.6 (p.90) より，これは $S^{(1)}, X_1^{(1)}, \cdots$ について下に凸である．したがって，偏微分係数がゼロになる点があれば[7]，そこで $\widehat{U}$ は最小値をとる．ところが，実際に偏微分して（エントロピー表示のときと同様の計算をして）みればわかるように，そのような点は，他とは独立に変化しうる相加変数 $(S^{(i)}, X_k^{(i)})$ に共役な示強変数 $(T^{(i)}, P_k^{(i)})$ が 2 つの部分系で一致する点である．定理 8.2 (p.167) より，それは 2 つの部分系が平衡になっている点である．そして，引数がその平衡状態における値（平衡値）であれば，明らかに $\widehat{U}$ はその平衡状態における複合系のエネルギーになる．こうして，**エネルギー最小の原理** (energy minimum principle) と呼ばれる次の定理を得た：

> **定理 8.4　エネルギー最小の原理：** 複合系は，どの部分系も単純系になるように分割したときに，式 (8.22) のような与えられた条件の下で，すべての単純系が平衡状態にあって，かつ
>
> $$\widehat{U} \equiv \sum_i U^{(i)}(S^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}) \qquad (8.25)$$
>
> が最小になるときに，そしてその場合に限り，平衡状態にある．そのときの複合系のエネルギーは，$\widehat{U}$ の最小値に等しい：
>
> $$\text{複合系の } U = \min_{\text{許される範囲の } \{S^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots\}_i} \widehat{U}(\{S^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots\}_i). \quad (8.26)$$

また，式 (3.35) と同様に，

$$U(S, X_1, \cdots, X_t; C_1, \cdots, C_b) \le \sum_i U^{(i)}(S^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}) \quad \text{（等号は平衡状態）} \qquad (8.27)$$

もいえる．

この原理はエントロピー最大の原理に比べてわかりやすいと感じるかもしれないが，よく見てみるとそうでもない．この原理は，少数のマクロ変数だけの

7) 4.6 節で述べたように右辺の各項の関数は連続的微分可能なので，$\widehat{U}$ も連続的微分可能である．

関数として表したエネルギーが平衡状態では最小だ，と言っているのであり，力学のような単純な内容にはなっていない．たとえば，引数にエントロピーが含まれているが，前に見たように，非平衡状態を経るとエントロピーは保存されない．そのため，非平衡状態から出発して（あるいは経由して）最後に落ち着く平衡状態を求めようとすると，エネルギー最小の原理は使いにくいのである．だから，実際には，エネルギーを「ルジャンドル変換」（11章参照）した，12章で紹介する関数たちがよく用いられる．

なお，$\widehat{U}$ は，各部分系が平衡状態にある状態，すなわち局所平衡状態におけるエネルギーである．もともとエネルギーは，平衡状態や局所平衡状態に限らず任意の状態について値を持つのだが，エネルギーの値が少数の相加変数の値だけで一意的に決まるのは平衡状態や局所平衡状態だけである．その意味では $\widehat{U}$ も「局所平衡エネルギー」とでも呼んだ方がいいかもしれないが，普通は単に「エネルギー」と呼ぶ．さらに，頭に^をつけずに単に U と書いてしまうことも多い．

8.7　♠熱力学的に定義された圧力が力学的に定義された圧力と等しいこと

6.5.1項において，式(5.13)によって熱力学的に定義された圧力と，式(2.2)によって力学的に定義された圧力とが等しいということを用いた．本節でこの事実を示そう．

z 軸方向の一様な外場 f の中に置かれた堅い物体を考える．話を具体的にするために，物体は質量 M の鉄の円柱で，f は一様な重力だとすると，z 軸を鉛直上向きとして $f=-Mg$ である．f によるポテンシャルエネルギーは，鉄の重心座標の z 成分を z_{G} とすると，$-fz_{\mathrm{G}}=Mgz_{\mathrm{G}}=gZ$ である（原点は任意）．ここで $Z\equiv Mz_{\mathrm{G}}$ とおいたが，重心の定義よりこれは相加変数であることに注意しよう．鉄が上下する過程を今から考えたいので，エネルギー U にはこのポテンシャルエネルギーを含めて考え（2.4節参照），エントロピーの自然な変数は Z を含めて $U,Z,N,\cdots$ とする．鉄は固くて体積 $V=$ 一定であるとして，エントロピーの自然な変数から V は落とそう．

鉄が $Z=0$ にあるときと $Z\neq 0$ にあるときとを比べると，f は一様（場所に依らない）なのだから，鉄のエントロピー S_{iron} の値は変わらない：

$$S_{\mathrm{iron}}(U,0,N,\cdots)=S_{\mathrm{iron}}(U+gZ,Z,N,\cdots). \tag{8.28}$$

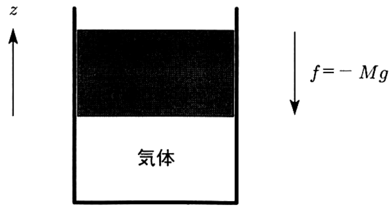


図 8.1 筒状の容器に鉄をピストンのようにはめ込んで気体を入れてある．全体は一様な外場 f の中に置かれている．

ただし，U はポテンシャルエネルギーを含めたために gZ だけ変化するので，右辺ではそのことを考慮した．この恒等式の両辺を Z で偏微分すると，

$$0 = \frac{g}{T} + \left. \frac{\partial S_{\rm iron}(U, Z, N, \cdots)}{\partial Z} \right|_{U+gZ, Z, N, \cdots}. \tag{8.29}$$

さて，図 8.1 のように，この鉄の円柱と同じ断面積（A とする）をもつ筒状の容器に，鉄をピストンのようにはめ込んで，気体を入れたとしよう．気体について，$dV = Adz_{\rm G} = (A/M)dZ$ であることに注意して，この複合系について 8.3 節と同様の議論を行うと，平衡状態において，温度 T が等しくなることと，

$$-\frac{A}{M} \cdot \frac{P^{\rm therm}_{\rm gas}}{T} = \left. \frac{\partial S_{\rm iron}(U, Z, N, \cdots)}{\partial Z} \right|_{U+gZ, Z, N, \cdots} \tag{8.30}$$

とが容易にわかる．ただし，$P^{\rm therm}_{\rm gas}$ は熱力学的に定義された気体の圧力である．これに式 (8.29) を代入すると，$AP^{\rm therm}_{\rm gas} = Mg$ を得る．一方，力学によると，鉄が静止していることから，力学的に定義された気体の圧力を $P^{\rm mech}_{\rm gas}$ とすると，$AP^{\rm mech}_{\rm gas} = Mg$ が成り立つ．両式を比べて，

$$P^{\rm therm}_{\rm gas} = P^{\rm mech}_{\rm gas}. \tag{8.31}$$

すなわち，熱力学的に定義された圧力は，力学的に定義された圧力に等しい．以上のことは，容器に入れた物体が気体でなくてもまったく同様だから，これは一般に言えることである．したがって，**平衡状態に関する限りは 2 つの圧力を区別する必要はなく**，単に「圧力」と呼んでよいことがわかった．

なお，非平衡状態では，U の V に関する偏微分係数という意味での熱力学的な圧力は定義できなくなるので，力学的な圧力と等しいか否かという質問は，そのままでは意味を成さない．ただし，局所平衡状態であれば，それぞれ

の部分系の熱力学的な圧力が定義できる．その場合には，上と同様の議論から，それらが力学的な圧力と等しいことが言える．さらに，非平衡定常状態についても，U の V 微分ではなく，13.6.2 項で説明するような定義をすれば，やはりそれは力学的な圧力と等しい．

問題 8.4　♠ この節の議論では，$U = E_{内部} - fz_{\mathrm{G}} = E_{内部} + gZ$ のように全体としての位置エネルギー gZ を U に含めて考えた．そのため，次のように考える人が出てくるかもしれない：「鉄をそっと持ち上げると，$E_{内部}$ が変わらずに Z だけ増す．そうすると U が増えるから，S は強増加し，T も強増加する」．この議論のどこが間違っているか指摘せよ．

第9章
エントロピー増大則

これまで見てきたように，エントロピーというマクロ系に特有な量を導入することにより，平衡状態におけるマクロ変数の値を予言することができた．これ自体も驚くべきことであるが，エントロピーの重要さはこれにとどまらない．実は，「マクロ系に対して**どんな状態変化をもたらす操作は原理的に不可能であるか**」を表している量でもあるのだ．つまり，**マクロ系を操作して状態を変えることには，ミクロ系を操作するよりもずっときつい制約があり，それがエントロピーというたった1つの量で表現できてしまう**のである．これは，熱力学の成果のなかでも，最も重要で，衝撃的で，かつ，深遠なものである．それをこの章で説明する．

9.1　簡単な例

大きな容器に気体を入れる．この容器は「完全な容器」(2.7節参照) であり，したがって，この系は孤立系と見なせるとする．図9.1のように，容器の真ん中にはコックの付いた透熱の壁があって，容器を左右に仕切っているとする．このような系について，我々は次のようなことを経験上知っている：

(1) 図9.1(a) のように，コックを閉めておいて，容器の左半分には多量の，右半分には少量だけ気体を入れる．しばらく待つと，温度は等しいが物質量も圧力も左側の方が大きいような平衡状態が実現される．この状態をAと名付けよう．

(2) その後，コックを開ける．すると図9.1(b) のように，容器の左半分から右半分へ気体が流れ，非平衡状態になる．

(3) しばらく待つと，やがて図9.1(c) のように，容器の左右で気体の物質量も圧力も温度も等しいような平衡状態が実現される．この状態をBと名

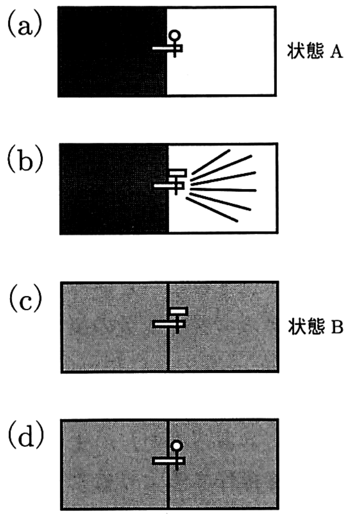


図 9.1 完全な容器の中にコックの付いた透熱の壁がある．気体を入れて，コックを開け閉めする．

付けよう．

(4) そのままもう一度コックを閉めても，図 9.1(d) のように何も起こらない．つまり，状態 B のままである．

(5) もう一度コックを開けても，図 9.1(c) のように何も起こらない．つまり，状態 B のままである．

このように，コックを操作することにより，状態 A → 状態 B という向きの変化は実現できるが，その逆の，状態 B → 状態 A という向きの変化は，コックを操作するだけでは実現できない．このように，**マクロ系の状態には，ある種の序列のようなものが存在し，一方から他方へは簡単な操作で移れるが，逆はできない**，というようになっている．

熱力学を用いれば，このような序列を理論的に求めることができる．具体的には，エントロピーの大小によって序列がわかるのである．たとえば上の例では，6.6.3 項の結果から想像できるように，状態 B は状態 A よりもエントロピーが大きい．これこそが，状態 B → 状態 A という向きの変化が起こらないことに対応するのである．そのことを詳しく調べてみよう．

9.2 孤立系のエントロピーの変化

9.2.1 内部束縛のオン・オフ

上の例では，コックの開閉により，コックの近傍のわずかな量の気体にコックからエネルギーが与えられることはありうるが，それは，容器中の気体全体のエネルギーに比べれば無視できるほど小さな割合でしかない．このように，十分大きな容器を考えれば，十分な精度で，

$$\text{コックの開閉に伴ってコックが気体とやりとりするエネルギー} = 0 \quad (9.1)$$

と見なすことができる．エネルギー以外のマクロ変数についても，コックの開閉により**コックがマクロ変数の値を直接的に変えてしまうことはない（無視できる）**と考えてよい．

要するに，コックの開閉は，**マクロ変数の値を変えないまま内部束縛条件だけを変える**，と見なすことができる（だからこそ，コックの開閉には大した力もいらないのである！）．つまり，コックを閉じることは，$N^{(1)} - N^{(2)}$ の値を固定するような内部束縛を課すことだけであり，コックを開けることは，その内部束縛をなくすだけのことにすぎない．

このような例は，コックに限らずに，いろいろありうる．たとえば，気体の入った容器の真ん中に可動壁を設けておいて，それを留め金で固定する．留め金を固定しておけば $V^{(1)} - V^{(2)}$ の値を固定するような内部束縛を与えてあることになり，留め金をはずせばその内部束縛をなくしたことになる．そして，留め金を固定したりはずしたりすることが，気体のマクロ変数の値を直接的に変えてしまうことはない（無視できる）と考えてよい．

このように内部束縛条件を変えただけと見なせるのに，前節の (2) のように，系にマクロな変化が起こることがある．これは，内部束縛を除かれたことによって，気体が**自発的に**動き始めるのであり，コックを回す力で無理矢理気体を動かしたのではない．一方で，(4), (5) のように，マクロな変化が起こらない場合もある．これらについてどのような規則性があるのか，順に調べていこう．

9.2.2 内部束縛をオン・オフしたときのエントロピー変化

まず，コックを開けるときのように，内部束縛を除去する（オフにする）場

合を考えよう．平衡状態は内部束縛条件に依存するから，1 つの内部束縛がなくなると，それまでの平衡状態は（一般には）もはや平衡状態ではなくなり，系は新たな平衡状態へ向かって変化してゆく．そして，定理 3.2 (p.74) により，その新たな平衡状態は，はじめの状態よりもエントロピーが大きい．9.1 節の (1) から (3) への変化はこのケースに相当する．

ただし，特殊なケースとして，内部束縛を除去する（コックを開ける）前から，部分系のマクロ変数の値が，内部束縛がない（コックが開いている）ときの平衡状態における値になっていたというケースがありうる．その場合は，式 (3.35) の右辺ははじめから内部束縛がないときの最大値をとっているから，内部束縛を除去しても何も変化が起こらず，エントロピーの値も変わらない．9.1 節の (5) はこのケースに相当する．

このように，一般に次のことが要請 I, II から言える[1]：

定理 9.1　孤立系の内部束縛を除去した後に達成される平衡状態のエントロピーは，除去する前の平衡状態のエントロピーよりも，大きいか，または値が変わらない．後者の場合は，マクロには何も変化が起こらないが，そのようになるのは，内部束縛を除去する前から，部分系のマクロ変数の値が，内部束縛がないときの平衡状態における値になっていた場合に限られる．

次に，内部束縛を課した（オンする）ときのエントロピー変化を考えよう．平衡状態にある孤立系に，コックを閉めるときのように，どのマクロ変数の値も直接には変えないようにして新たに内部束縛を課す．すると，式 (3.35) の右辺は，すでにそのマクロ変数の値において最大値をとっているから，どのマクロ変数の値も変化しない．したがって，9.1 節の (4) のようにマクロには何も変化が起こらず，エントロピーの値も変わらない．つまり，

定理 9.2　平衡状態にある孤立系に，どのマクロ変数の値も直接には変えないようにしてあらたに内部束縛を課すと，マクロには何も変化が起こらず，エントロピーの値も変わらない．

1)　明らかにこの定理は定理 3.2 (p.74) と重複しているが，わかりやすいように別の定理にしておいた．

9.2.3 孤立系のエントロピー増大則

上の 2 つの定理から，次の**エントロピー増大則**[2)]が結論できる：

定理 9.3 エントロピー増大則（その 1）：平衡状態にある孤立系に対して，外部から操作できるのが，どのマクロ変数の値も直接には変えないようにして内部束縛をオン・オフすることだけだとすると，系のエントロピーは増加する（つまり，強増加するか変わらないかのいずれかであり，決して強減少しない）．

この表現では，「外部」から何かが働きかけて内部束縛を操作しているように書いてあるが，たとえば次のような場合にも成り立つ：系の中に，留め金で固定された壁がたくさんあり，系は，その留め金がかかっている条件下で平衡状態にあったとする．ところが，あるとき留め金が折れて壁がはずれてしまったとしよう．留め金が折れたということは，留め金を含む全系は，実は真の平衡状態にはなかったということだが，留め金以外の部分は平衡状態にあったのであり，エントロピーが定義できる．留め金の大きさが全系の大きさに比べて無視できるほど小さければ（逆に言えば，全系の大きさが十分に大きければ），エントロピーの示量性より，留め金以外の部分のエントロピーを全系のエントロピー S と見なしてよいだろう．すると，「壁がはずれた後，十分時間が経って再び平衡状態に達したときには，S が増えている」と言える．一方，なにかの拍子に壁ができたとする．たとえば，バネで閉まろうとするスライド扉を，開いた状態になっているように支えていた留め金が折れて，扉が閉まってしまう場合などだ．前節で述べたように，この場合は S は変化しない．このように，孤立系の中で，留め金（のような内部束縛を左右するもの）の状態が変わって内部束縛がオンされたりオフされたりしているときに，

$$
\begin{aligned}
&\text{留め金の状態が変わる時間間隔} \\
&\qquad \gg \text{留め金以外の系が平衡に達する時間}
\end{aligned} \tag{9.2}
$$

であれば，全系のエントロピー S が十分な精度で定義でき，それは強増加するか変わらないかのいずれかであり，決して強減少しない．これを簡単に，**孤立系のエントロピーは増加する**と表現し，

2) 本書の用語法では「エントロピー増加則」と呼ぶべきだが，慣習に従って増大則と呼ぶ．

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{孤立系}) \tag{9.3}$$

などと書く．これも**エントロピー増大則**と呼ばれる．

エントロピー増大則のことを，しばしば**熱力学第二法則**とも呼ぶ．ただし，「熱力学第二法則」には**これ以外にも様々な表現の仕方がある**（その一部は以下でも紹介する）．どの表現を採用したかに応じて，他の「法則」を適切な形で要請すれば，それらは互いに等価であることが示されている[3]．それらのどの表現にしても，本書の理論体系では，要請 I, II に自然な形で含まれている．（要請 II-(v) のエントロピー最大の原理との関係を疑問に思う人は，下の補足参照．）

それにしても，エントロピー増大則は不思議である．孤立系に対するミクロな運動法則は，時間反転について対称である．つまり，ある運動が物理的に可能であれば，それを時間的に逆にたどるような運動も常に可能である[4]．マクロ系はミクロ系の自由度が極端に多いものと見なせるのに，時間反転対称性が消えて無くなってしまうのである．現在のところ，この理由は十分には解明されていない[5]．

補足：エントロピー最大の原理とエントロピー増大則

本書では，「エントロピー最大の原理」である要請 II-(v) と「エントロピー増大則」は明確に区別している．前者は，「様々な局所平衡状態のなかで比べたら，平衡状態が最も大きな局所平衡エントロピーを持っている（その最大値が平衡状態のエントロピーに等しい）」ということだったから，局所平衡状態の間をどのように**遷移** (transition) するか（移り変わっていくか）を述べているものではない．それに対して後者は，平衡状態への移行について述べてい

3) ♠♠ 逆に言うと，等価であるかどうかは，他の「法則」をどのような形で要請するか次第で変わるということだが，通常は，ちゃんと等価になるような形を選ぶ．

4) ♠ 古典力学ではこれは自明だろう．量子論でも，空間反転と粒子を反粒子にする，という操作も同時に行えば，時間的に逆にたどるような運動が可能である．要するに，本質的には時間反転可能ということである．

5) ♠「解明した」と主張する論文はくりかえし現れるが，万人の認めるところにはなっていない．たとえば，適当な「粗視化」によってエントロピーが増加することを示すものが多いが，それだけでは，未来に向かってだけでなく，過去に向かってもエントロピーが増加するという結果になってしまう．仕方がないので，エントロピー増大則の起源を，宇宙の初期のビッグバンに求める考えとか，量子測定に伴う「非ユニタリー発展」に求める考えなど，様々なアイデアが提出されている．

る要請 I-(i) と，このエントロピー最大の原理とを組み合わせて導かれた定理（法則）であり，その内容は「ある平衡状態から出発して，途中で（一般には）平衡状態でも局所平衡状態でもない状態を経て，最後に到達する平衡状態は，最初の状態よりもエントロピーが増加するような状態に限られる」というものである．これは明らかに遷移について述べているから，前者とはまったく異なる内容である．

なお，この例でもわかるように，熱力学の**要請 I, II のなかで，要請 I-(i) だけが遷移に関わっており，異彩を放っている**．これをミクロ系の物理学から一般的に導出することはいまだにできていない．

9.3　部分系のエントロピーの変化

以上は孤立系の話であった．では，孤立系でない場合はどうなるか？　ある系が孤立系でないということは，その系が別の系とエネルギーや物質をやりとりしている，ということである．もしも両者の間以外にはエネルギーや物質のやりとりがないとすると，両方の系をいっしょにした大きな系を考えれば，それは孤立系になる．他にもエネルギーや物質をやりとりしている系があれば，それも含めたより大きな系を考えれば，やはり孤立系になる（2.5 節の冒頭のように考えてもよい）．このように，**孤立系でない系も，その系を含む十分大きな系（全系）を考えればそれは孤立系とみなせる**．

全系は孤立しているのだから，エントロピー増大則より決してエントロピーは減らない．しかし，着目系はこの大きな系の部分系にすぎないので，一般にはエントロピーが減っても構わない．その場合は，全系に対するエントロピー増大則に反しないように，その減り分を上回るほど他の部分系のエントロピーが増える．つまり，**他の部分系のエントロピーの増大を犠牲にすれば，特定の部分系のエントロピーを減らすことは一般には可能である**．すなわち，部分系 1, 2, 3,$\cdots$ よりなる全系のエントロピー $S_{全系}$ は，$S_{全系} = S^{(1)} + S^{(2)} + S^{(3)} + \cdots$ であるから，$\Delta S^{(1)} < 0$ となることは，$\Delta S^{(2)} + \Delta S^{(3)} + \cdots \geq -\Delta S^{(1)}$ であれば $\Delta S_{全系} \geq 0$ は守られるので，一般には可能である．

ところが，それでも**まったく無制限に部分系のエントロピーを減少させることは，実はできない**のである．つまり，たとえ $\Delta S_{全系} \geq 0$ が満たされても $\Delta S^{(1)} < 0$ が禁止されるケースがあり，しかも，それは決して珍しいケースではないのである．この驚くべき事実を示そう．

9.3.1 可逆仕事源

まず，議論を簡単にするための道具立てとして，「可逆仕事源」というものを説明する．例として，紐(ひも)につるした重りを考える．2.4 節で述べたように，力学によると，この重りの全エネルギー E は式 (2.3) のように分解できる．この重りの一般の運動を考えると，$E_{全体運動}$，$E_{全体位置}$，$E_{内部}$ のいずれも変化しうるが，どれか特定のものだけ変化するように仕組むこともできる．

たとえば，この重りを動かさずにゆっくりと熱した場合は $E_{内部}$ だけが上昇し，$E_{全体運動}$，$E_{全体位置}$ は不変である．このときは，$d'Q = TdS$ からわかるように，重りのエントロピーが増す．

他方，この重りを真空中につるしてゆっくりと上下させるだけならば，$E_{全体位置}$ だけが変化するであろう．つまり，重りのエネルギー変化は，全体としての位置エネルギーだけで勘定できてしまう．熱力学における「力学的仕事」W_M の定義を思い出せば，これは，重りのエネルギー変化が W_M だけで勘定できてしまうことを意味する．したがって，熱の定義から $d'Q = 0$ となり，さらに，準静的だから $d'Q = TdS$ が成り立つので，この重りのエントロピー変化は無視できることがわかる（これは，紐を引っ張って元の位置に戻した場合，重りのマクロ状態ははじめとまったく同じであることからも理解できる．マクロ状態が同じならエントロピーの値も同じであるからだ）．このように振る舞う系を，一般に「可逆仕事源」と言う：

定義：可逆仕事源

他の系と仕事を通じてエネルギーのやり取りを行うのだが，その際に，自分自身のエントロピー変化が無視できて，エネルギー変化が仕事だけで勘定できる系を，**可逆仕事源** (reversible work source) と言う．

上の重りの例では，全体としての位置だけが変化して内部運動の様子は変化しないように仕組んであったが，内部運動の変化が伴う熱力学的な過程が起こる場合でも，平衡状態に達する速さが十分速ければ，それを断熱壁で囲うことにより可逆仕事源になる．たとえば：

例 9.1　断熱可動壁を境にして 2 種類の気体 A, B が押し合っていて，圧力差から，この可動壁が 1 m/s で動いているとする．気体 A は，壁が 1 m/s で動いてしまっては平衡状態に緩和する暇がなく非平衡状態になってしまうとす

る．しかし，もう一方の気体Bにとっては1 m/sは十分ゆっくりであって準静的過程になっているということがありうる．その場合，気体Bの周りを断熱壁で囲っておけば，気体Bのエントロピーは $0 = d'Q = TdS$ より変化しない．つまり，気体Bは可逆仕事源と見なせる（気体Aは非平衡になるので同じ式は成り立たず，終状態のエントロピーは増える)．したがって，この実験は，可逆仕事源である気体Bが気体Aに仕事をしていると見なせることになる．■

このように，適当な条件下で，ある物体が十分な精度で可逆仕事源と見なせるということは少なくない．

問題 9.1 上記の2つの可逆仕事源の例を，自分で図を描くなどして，納得するまで考えよ．

9.3.2 断熱された系のエントロピー増大則

断熱・断物の壁で囲まれた系に力学的仕事をする場合を考える．系は，力学的仕事をされる以外には，外部系とは何もやりとりできないとする．たとえば，孤立系を断熱ピストンを介して押したり引いたりするとか，熱を伝えない棒をつっこんでぐるぐる回したりする場面を想像してもらえばよい．

はじめに，仕事が可逆仕事源によりなされる場合を考察しよう．全系 (= 系 + 可逆仕事源) は孤立しているので，そのエントロピーは増加する：$\Delta S_{\text{全系}} = \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{可逆仕事源}} \geq 0$．可逆仕事源については $\Delta S_{\text{可逆仕事源}} = 0$ だから，この式は，

$$\Delta S_{\text{系}} \geq 0 \tag{9.4}$$

を意味する．

次に，可逆仕事源ではないが，可逆仕事源がしたのとまったく同じ仕事を系に成すような仕事源を用いて，同じことをやった場合を考えよう．一般に，どんな仕事源が成す仕事も，それが物理的に可能な仕事である限りは，可逆仕事源で真似ができると考えられる．たとえば，

例 9.2 モーターをコントロールして系にかける力を大きくしたり小さくしたりする仕事源を考えよう．これを可逆仕事源で模倣するには，たとえばよく滑

る滑り台のようなものの上を重りを落下させる仕掛けを使えばよい．あらかじめ滑り台の勾配を場所により適宜変えておけば，力が大きくなったり小さくなったりする可逆仕事源になる．モーターが行うのと同じ力が働くように，好きなだけ勾配を調整することができる．■

系は，ピストンや棒を介して仕事を受けるだけなので，**それらを動かすのが可逆仕事源であろうがなかろうが系にとっては同じ**ことである．したがって，系は可逆仕事源を用いたときと同じマクロ状態へと移行するし，系のエントロピーは可逆仕事源を用いたときと同じだけ上昇する（もちろん，全系のエントロピーの上昇は異なるが）．したがって，式 (9.4) は仕事源が可逆であるかどうかとは無関係に成り立つ．特に，系にとって準静的に仕事が成される場合には，定理 6.6 (p.138) より等号が成り立つ．こうして次の定理を得る：

> **定理 9.4 エントロピー増大則**（その 2）：断熱・断物の壁で囲まれた系に力学的仕事をすると，系のエントロピーは増加する（強減少しない）．特に，（系にとって）準静的に仕事がなされる場合には，一定値を保つ．

これもしばしば，**エントロピー増大則**とか**熱力学第二法則**と呼ばれる．この定理を言い換えれば，

- 断熱・断物の壁で囲まれた系には，**どんなふうに力学的仕事をしようとも，系のエントロピーを強減少させるような状態変化を引き起こすことは不可能**である．
- したがって，いったん系のエントロピーが強増加するような状態変化を起こしてしまったら，力学的仕事だけでもとの状態に戻そうとしても不可能である！
- 系のエントロピーを減少させるような変化を引き起こすためには，熱や物質の出入りを許すしかない．

という驚くべき結論が導かれる．たとえ部分系であっても，自由に状態変化を引き起こすことができるわけではないのだ！

9.4　熱の移動の向き

今度は，高温の系と低温の系を**熱接触**させたとき（つまり，透熱壁を介して接触させたとき）に，どちらの向きに熱の移動が生じるかを調べよう．この節で導く 2 つの定理もしばしば**熱力学第二法則**と呼ばれる．

2 つの系 H, L が，最初は熱のやりとりができないように離されていて，それぞれがエネルギー $U_{\rm H}, U_{\rm L}$ の平衡状態にあったとしよう．それぞれの系の中では隅々まで熱の交換が可能だとすると，定理 8.1 (p.165) より，それぞれの系の中では逆温度は一様である．以下の考察ではエントロピーの自然な変数 $U, V, N, \cdots$ のうち U 以外は変化しないので，それぞれの逆温度は $U_{\rm H}, U_{\rm L}$ だけの関数とみなせる：$B_{\rm H} = B_{\rm H}(U_{\rm H}), B_{\rm L} = B_{\rm L}(U_{\rm L})$．この最初の状態における逆温度は異なっていたとする：

$$B_{\rm H}(U_{\rm H}) \neq B_{\rm L}(U_{\rm L}). \tag{9.5}$$

さて，このような 2 つの系を，堅くて断物の透熱壁を介して熱接触させる．全体としては孤立しているとする．すると，熱交換が可能な系の間の平衡条件 $B_{\rm H} = B_{\rm L}$ が満たされていないので，新しい平衡状態へ向かって状態変化が始まる．この変化の間は非平衡状態なので，温度は一般には定義できない．要請 I-(i) より十分時間が経つと新しい平衡状態に達するが，そのときまでに熱として H から L の向きに移動したエネルギーを Q とする．壁に関する仮定により，熱の移動以外にはエネルギー移動はない．そして，必ず変化が生ずるのだから，$Q \neq 0$ である．さらに，最後の状態では，熱交換が可能な系の間の平衡条件 $B_{\rm H} = B_{\rm L}$ が満たさている：

$$B_{\rm H}(U_{\rm H} - Q) = B_{\rm L}(U_{\rm L} + Q). \tag{9.6}$$

仮に $Q > 0$ とすると，B の U に関する単調性から，

$$B_{\rm H}(U_{\rm H} - Q) \geq B_{\rm H}(U_{\rm H}), \qquad B_{\rm L}(U_{\rm L} + Q) \leq B_{\rm L}(U_{\rm L}) \tag{9.7}$$

であるが，式 (9.6) と合わせると，$B_{\rm H}(U_{\rm H}) \leq B_{\rm L}(U_{\rm L})$．式 (9.5) より等号は除外できるので，$T = 1/B$ で書けば，結局

$$T_{\rm H}(U_{\rm H}) > T_{\rm L}(U_{\rm L}). \tag{9.8}$$

一方，$Q < 0$ とするならば，同様の議論から逆向きの不等式を得る．こうして，熱は常に高温系 → 低温系の向きに流れることがわかった：

> **定理 9.5　熱の移動の向き**（準静的とは限らないが熱しかやりとりできない場合）：堅くて断物の透熱壁を介して 2 つの系を熱接触させると，熱は高温の系から低温の系へと移動する．

このことからも，本書で定義した温度が，日常生活で使っている温度と（原点の取り方を除いて）一致していることがわかる．たとえば，熱い物（= 温度の高い物）に触れると熱くてやけどをするが，それは，手の方が温度が低いために，熱が手に流れ込んでくるからである．

ところで，H と L を合わせた全系のエントロピーを $S_{\rm tot}$ とすると，エントロピー増大則から，**最後の平衡状態における $S_{\rm tot}$ は，最初の平衡状態のときの $S_{\rm tot}$ よりも増えている**（式で言うと，式 (9.6) が，H, L が熱接触しているという新しい条件の下での局所平衡エントロピーを最大にする条件であった）．このことから，熱が H から L へと流れるのは，エントロピー増大則の帰結であると見ることもできる．

さて，上記の定理 9.5 は，その証明から明らかなように，**途中が非平衡状態になっても成り立つ**．しかし，H と L の間の壁は，熱しか通さない断物の堅い壁であった．この制限がないと，一般には熱はどちら向きにも流れうる．しかし，代わりに準静的という制限を課してやれば，常に高温側から低温側に流れるという結論が再び得られる．それを示そう[6]．

高温系 H と低温系 L を，透熱壁を介して接触させる．壁は動いたりしてもよいが，ずっと，H にとっても L にとっても準静的過程だとする．少し熱が流れたところで突然断熱してもそれまでに流れた熱の向きは変わらないから，わずかの熱 $d'Q\ (\neq 0)$ だけを流して突然断熱した場合を考えればよい．そうすれば，最初と最後で全系が平衡状態にあるのでわかりやすい．熱を流す前の温度は $T_{\rm H} > T_{\rm L}$ とする．$d'Q$ を H から L の向きを正に選ぶと，準静的過程だから

6) こちらのケースについてしか述べていない教科書が多いようだが，それではやけどなどの実体験を説明しきれない．

$$d'Q = -T_{\rm H} dS_{\rm H} = T_{\rm L} dS_{\rm L} \tag{9.9}$$

が成り立つ[7]．したがって，全系のエントロピー変化は

$$dS_{\rm tot} = dS_{\rm H} + dS_{\rm L} = (1/T_{\rm L} - 1/T_{\rm H}) d'Q \tag{9.10}$$

となるが，$dS_{\rm tot} \geq 0, T_H > T_L, d'Q \neq 0$ より，$d'Q > 0$ と $dS_{\rm tot} > 0$ が従う．ゆえに，

定理 9.6　熱の移動の向き（準静的だがやりとりするのが熱だけとは限らない場合）：温度の異なる 2 つの系を透熱壁を介して接触させると，どちらの系にとっても準静的過程であれば，熱は高温の系から低温の系へと移動し，2 つの系を合わせた複合系のエントロピーは強増加する．

これもエントロピー増大則の帰結である．また，式 (9.10) からわかるように，$d'Q$ が同じ大きさでも逆温度の差が大きいほど $dS_{\rm tot}$ が大きくなる．

問題 9.2　この定理の状況で，$T_{\rm H}, T_{\rm L}, d'Q$ に様々な値を代入してみて，それぞれの場合の $dS_{\rm tot}$ を見積もれ．

問題 9.3　この節の議論の内容を，自分のスタイルでくりかえせ．

9.5　可逆過程と不可逆過程

断熱・断物の壁で囲まれた系について，「可逆過程」と「不可逆過程」を次のように定義しよう：

定義：可逆過程・不可逆過程

断熱・断物の壁で囲まれた系について，内部束縛をオン・オフすることと力学的仕事をすることだけで，どんな平衡状態間を遷移させられるかを考える．ある平衡状態 A から別の平衡状態 B に変えることはできたとする．もしも逆に B から A に変えることも可能ならば，A から B へと遷移させた過程を**可逆過程** (reversible process) と呼び，不可能ならば**不**

7)　通常の微分の議論と同様に，$T_{\rm H}$ の変化は $O(dS_{\rm H})$ なので，式 (9.9) の右辺でそれを考慮しても $O([dS_{\rm H}]^2)$ という 2 次の微少量になる．$T_{\rm L}$ についても同様．

可逆過程 (irreversible process) と呼ぶ.

要するに,「内部束縛をオン・オフすることと力学的仕事をすることだけ許す」という同じルールの下でも, 行き（A → B）は可能だが帰り（B → A）は不可能というような一方通行になることがあり, そのときの行きを不可逆過程と呼ぶのである.

9.3 節で論じたように, **断熱・断物の壁で囲まれた系の状態を力学的仕事により変化させる過程は, 一般には不可逆過程である**. このように, ある過程が不可逆であるという事実を, またはそのような過程が存在するという事実を, **不可逆性** (irreversibility) と言う. 9.4 節の結果も, やはり不可逆性を表している. なぜなら, 高温系と低温系を合わせた系に対して**熱接触をオン・オフする操作だけを許したときに**,

$$T_{\rm H} > T_{\rm L} \text{ という平衡状態}$$
$$\downarrow \quad (\text{熱が } H \to L \text{ の向きに流れる})$$
$$T_{\rm H} = T_{\rm L} \text{ という平衡状態}$$

という変化は起こるが, これの前後をひっくり返した

$$T_{\rm H} = T_{\rm L} \text{ という平衡状態}$$
$$\downarrow$$
$$T_{\rm H} > T_{\rm L} \text{ という平衡状態}$$

という変化は決して起こらないことを示しているからだ. これもまた, マクロな物理法則には素朴な時間反転対称性がなくなっていることを如実に示している.

ただし,「不可逆」とは言っても, あくまで「内部束縛をオン・オフすることと力学的仕事をすることだけ許す」というルールの下での話である. 9.3 節の例でも, 熱や物質を出入りさせることまで許せば系は元の状態に戻せるのであった[8]. しかし, 行きと同じルールの下では帰れないというのは, ミクロ系にはないような大変きつい制限である. ミクロ系であれば, 力学的仕事だけで行き（A → B）も帰り（B → A）も可能なのが普通だからだ. たとえば, 水

8) その際には, 孤立系のエントロピー増大則により, 系と熱や物質を交換した系のエントロピーは増加するであろう. すぐ下の補足で述べるように, この事実に着目して「不可逆過程」を定義する流儀もある.

素原子に適当なレーザー光をあてれば，電子を好きな量子準位に，行きも帰りも遷移させることができる．

このように，**操作可能性に対する制限に，ミクロ系とマクロ系の大きな違いが存在する**のだ[9]．そして，9.3 節や 9.4 節で示したように，その**マクロ系の操作に関する制限や限界が，エントロピーが増加すべしという簡単な式で記述できてしまう**のだ．これはまことに驚くべきことではないだろうか？

なお，「可逆過程」「不可逆過程」の意味は教科書によってばらついている．また，上の定義を，より一般の場合にまで拡張している文献もある（下の補足参照）．しかし，1.4 節でも述べたように，大事なのは，言葉の定義を云々することではなく，「△△の操作では戻せない」「○○の操作なら戻せる」を正しく判定できるようになることである．

♠ **補足**：一般の可逆過程・不可逆過程

上記よりも一般の場合について可逆過程・不可逆過程を定義することもある．代表的なのはたとえば参考文献 [5] の定義である：注目する系が，ある状態 α から他の状態 α' に変化するとき，外界が状態 β から β' へ変わるとする．何らかの方法により，系を α' から α に戻し，同時に外界を β' から β へ戻すことが可能であるとき，$(\alpha, \beta) \to (\alpha', \beta')$ の過程は**可逆過程**という．可逆でない過程を**不可逆過程**という．この定義では，系は断熱・断物の壁で囲まれていなくてもよいので，上記の定義よりも広い．

9.6　熱とエントロピー

準静的過程では，エントロピーと熱の移動は式 (6.31) という簡単な関係で結びついていた．一方，6.6.3 項で見たように，まったく一般の場合には，エントロピーは熱の移動とはまったく無関係に増加する．この節では，この両極端のケースを内挿（ないそう）するような結果を述べる．

着目系（単に「系」と呼ぶ）が容器に入っていて，透熱壁を介して，外部系 e（たとえば大気）と接触しているとする．また，容器には断熱ピストンが付いていて，それを介して系は外部系 e′ と力学的仕事をやりとりできるとす

9)　♠ ミクロ系には不確定性原理という制限があるが，これはミクロ系独特のものではなく，マクロ系も満たさねばならない．ただ，不確定性原理が直接効いてくるような効果は，マクロ系ではほとんど測定誤差に埋もれて見えないので，目立たないだけである．

る．**e と e′ は異なっていてもよいし，同一の系でもよい**．すなわち，系は外部系（たち）と熱も力学的仕事もやりとりできるとする．さらに，系と熱をやりとりする外部系 e は平衡状態に緩和するのが十分速く，ピストンが動いたり熱の移動があっても，常に平衡状態にあると見なせるとする．また，全体系（系＋e＋e′）は孤立系と見なせるとする．これは，全体系とその他の系の間の境界をそうなるように選べば（つまり，e と e′ をそうなるように定義すれば）ほとんど常に正しい仮定だろうし，2.5 節の冒頭のように考えてもよい．

さて，最初はピストンが留め金で固定してあって平衡状態にあったのに，あるとき留め金をはずしたとする．あるいは，最初は系と e の間の透熱壁に断熱壁が重ねられていて別の温度の平衡状態にあったのが，あるとき断熱壁を取り除いたとする．いずれにせよ，新たな平衡状態に向かう変化が始まる．そうして系は，e と熱をやりとりしたり，e′ と仕事をやりとりしたりする．このとき系は，一般には非平衡状態になる．一方，e の方は平衡状態に緩和するのが十分速いため，平衡状態を保ちつつ異なる平衡状態を次々にたどる，と見なせる．全体系（系＋e＋e′）はいったんは非平衡状態になるが，最後にはまた平衡状態になる．このような過程における**最初と最後の平衡状態を比べたとき，**系のエントロピーは ΔS だけ変化し，全部で Q だけの熱が系に流れ込んだとする．我々の目的は，ΔS と Q の関係を見いだすことである．

外部系 e にとってはこの過程は準静的な過程なので，その温度 $T^{(\mathrm{e})}$ とエントロピー $S^{(\mathrm{e})}$ を常に定義することができ，熱の符号 $(d'Q^{(\mathrm{e})} = -d'Q)$ に注意すれば，エントロピー変化 $\Delta S^{(\mathrm{e})}$ は式 (6.31) より，

$$\Delta S^{(\mathrm{e})} = -\int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} \frac{d'Q}{T^{(\mathrm{e})}} \tag{9.11}$$

となる．これを系のエントロピー変化 ΔS と結びつけるために，全系のエントロピー変化 ΔS_{tot} を考えると，相加性から $\Delta S_{\mathrm{tot}} = \Delta S + \Delta S^{(\mathrm{e})} + \Delta S^{(\mathrm{e}')}$ であるが，孤立系のエントロピー増大則 (p.181 定理 9.3) より $\Delta S_{\mathrm{tot}} \geq 0$ だから，$\Delta S \geq -\Delta S^{(\mathrm{e})} - \Delta S^{(\mathrm{e}')}$．これに式 (9.11) を用いれば，

$$\Delta S \geq \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} \frac{d'Q}{T^{(\mathrm{e})}} - \Delta S^{(\mathrm{e}')}. \tag{9.12}$$

ところで，e′ を，それと同じ手応えを示す可逆仕事源に置き換えてみると，系から見れば e′ が可逆仕事源かどうかは区別がつかないので[10)]，系のエント

10) ♠♠ この種の議論は本書に限らずよく出てくるが，それは「マクロな遠距離相関」がないような状態だけを考えると暗に仮定していることになる．そうでない状態は不安定なこ

ロピー変化 ΔS は，e' が可逆仕事源であるときと同じになる．ところが，可逆仕事源はそのエントロピー変化が無視できるのだから，$\Delta S^{(\mathrm{e}')} = 0$ である．したがって，上式で $\Delta S^{(\mathrm{e}')} = 0$ とおいた不等式も，e' が可逆仕事源であるかどうかとは無関係に成り立つ．こうして次の定理を得た：

定理 9.7 系がいくつかの外部系と熱や力学的仕事をやりとりするとき，熱を交換する相手の外部系 e にとって準静的過程であれば，系のエントロピー変化（最後の平衡状態と最初の平衡状態におけるエントロピーの差；**系は途中は非平衡でもよい**）は，e の温度を $T^{(\mathrm{e})}$ として次の不等式を満たす：

$$\Delta S \geq \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} \frac{d'Q}{T^{(\mathrm{e})}}. \tag{9.13}$$

この定理と定理 6.5 (p.138) の内容をきちんと理解するためには，次の例が教育的であろう：

例 9.3 全系は，（着目）系と外部系 e よりなり，孤立しているとする．はじめ，系と e の間の壁は断熱されており，系と e はそれぞれ，異なる温度の平衡状態にあったとする．ある時刻に，系と e の間の壁を，熱を伝えはするがあまり熱の流れがよくない，堅くて断物の壁に替える．すると，系と e の間に熱が流れはじめるが，熱の流れが遅いために，系も e も，それぞれは，ずっと平衡状態にあると見なせるとする．つまり，系にとっても e にとっても準静的な過程であるとする．このとき，それぞれには式 (6.31) が適用できるので，e から系に流れ込む熱を $d'Q$ とすると，それぞれのエントロピーの変化は

$$\Delta S = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} \frac{d'Q}{T}, \tag{9.14}$$

$$\Delta S^{(\mathrm{e})} = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} \frac{-d'Q}{T^{(\mathrm{e})}} \tag{9.15}$$

である．全系のエントロピーの変化は

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S^{(\mathrm{e})} = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{(\mathrm{e})}} \right) d'Q \tag{9.16}$$

とが p.376 脚注 3 の文献で示されているので，通常の状況ではこれは妥当な仮定である．

である．定理 9.6 (p.189) より，$T < T^{(\mathrm{e})}$ なら $d'Q > 0$ であるし，$T > T^{(\mathrm{e})}$ なら $d'Q < 0$ である．すると，いずれにしても式 (9.13) が成り立つことが，式 (9.14) より確認できる．さらに，いずれにしても $\Delta S_{\mathrm{tot}} > 0$ となることが，式 (9.16) からわかる．このような過程は，例 7.1 (p.156) で述べたように，**個々の系にとっては準静的な過程だが全系にとっては準静的でない**ので，全系には定理 6.5 (p.138) は適用できず，その帰結である定理 6.6 (p.138) も適用できない．だから全系のエントロピーは強増加するのである．■

問題 9.4　上記の例の議論を，自分のスタイルでくりかえせ．

この例からもわかるように，式 (9.13) と (6.31) は似てはいるが，不等号と等号の違いはもちろんのこと，適用条件や被積分関数も違う．両者が一致するのは，たとえば，系がいくつかの外部系と，次の条件を満たしつつ熱や力学的仕事をやりとりするとするような場合である：

(i)　系にとっても，系と熱をやりとりする外部系にとっても，準静的な過程である．

(ii)　熱をやりとりするときは，系の温度 T と熱をやりとりする外部系の温度 $T^{(\mathrm{e})}$ が等しい（これに疑問を感じる人は下の補足を見よ）．

実際，これらの条件が満たされれば，条件 (i) より定理 6.5 (p.138) が使えて，しかも条件 (ii) より $T = T^{(\mathrm{e})}$ だから，

$$\Delta S = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} \frac{d'Q}{T} = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} \frac{d'Q}{T^{(\mathrm{e})}}. \tag{9.17}$$

この場合，条件 (i) より系はずっと平衡状態にあると見なせるので，「始状態」「終状態」は，この過程のなかの任意の 2 つの状態でよい．またこれは，式 (9.13) において等号が成り立つ場合の例にもなっている．

系が次々と違う外部系 $\mathrm{e}_1, \mathrm{e}_2, \cdots$ と熱接触する場合でも，それらの外部系が常に平衡状態にあると見なせれば，定理 9.7 を次々にあてはめればよい．すると，定理 9.7 と上記の条件を少し一般化した（実質的には同じことだが）次の定理を得る：

定理 9.8 系がいくつかの外部系と力学的仕事をやりとりしながら，外部系 $\mathrm{e}_1, \mathrm{e}_2, \cdots$ と次々に熱接触する過程が，系が熱を交換する相手の外部系 $\mathrm{e}_1, \mathrm{e}_2, \cdots$ にとって準静的過程であれば，系のエントロピー変化（最後の平衡状態と最初の平衡状態におけるエントロピーの差；**系は途中は非平衡でもよい**）は，e_i の温度を T_i として次の不等式を満たす：

$$\Delta S \geq \sum_i \int_{\mathrm{e}_i \text{と接触する始状態}}^{\mathrm{e}_i \text{と接触する終状態}} \frac{d'Q}{T_i}. \tag{9.18}$$

特に，次の 2 条件が満たされる場合には等号が成り立つ：

(i) 系にとっても，系と熱をやりとりする外部系にとっても，準静的な過程である．

(ii) 系が熱を e_i とやりとりするときは，系の温度 T は T_i と等しい．

この定理は，次章以降で重要な役割を演ずる．

♠ **補足**：同じ温度の系の間に熱が流れる？

注意深い人は，上記の定理の条件 (i), (ii) が満たされたら熱は流れないのではないかと疑問に思うはずだ．その点を式 (9.10) を用いてきちんと説明しよう．$T - T_i = \epsilon$ のとき，実験（あるいは線形応答理論という理論）によると，流れる熱 $d'Q$ は単位時間あたり $O(\epsilon)$ である．したがって，τ だけの時間をかければ，流れる熱の総量 Q は $O(\epsilon)\tau$ であり，式 (9.10) より $\Delta S_{\mathrm{tot}} = O(\epsilon^2)\tau$ である．そこで，$\epsilon\tau$ を一定にしつつ ϵ を必要なだけ小さく（それに反比例して τ を大きく）すれば，Q を一定に保ったまま ΔS_{tot} をいくらでも小さくできる．つまり，$|T - T_i|$ を十分小さくして τ をそれに反比例させて大きくすれば，熱を必要なだけ流しつつ，式 (9.18) の両辺の差をいくらでも小さくできる．そのことを簡略化して「条件 (i), (ii) が満たされれば，式 (9.18) の等号が成り立つ」と表現したのである．以後もこのような簡略化した表現をしばしば用いる．

第10章
熱と仕事の変換

ジュールの実験で確立されたのは,「熱も仕事もどちらもエネルギー移動である」ということであった. その点については熱と仕事は等価である. では, 熱と仕事は他の面でも等価なのだろうか? これをみるためには, 一方を他方に変換することが可能かどうかを調べるのがわかりやすい. もしもどちらの方向にも常に100% の効率で変換することが可能であれば, 実質的に両者は等価である. 一方に他方の役割をさせたかったら, 変換してから使えばよいからだ. ところが実際には, この変換はまったく自由にできるわけではなく, 基本的な制限が付く. 熱と仕事は等価ではないのだ. これもマクロ系独特の不可逆性の帰結である.

10.1 サイクル過程とその効率

まず, 状況設定をきちんとしよう. **もしも着目系の始状態と終状態が異なっていてもよいとしてしまったら, ほとんど何をしてもよいことになるので, 熱と仕事はどちら向きにも100% の効率で変換できてしまい**, 違いが見えない. そこでこの章では, 実用上も重要な「サイクル過程」を考察の対象にする:

定義:サイクル過程

> はじめ平衡状態にあった着目系が, いくつかの外部系と熱や力学的仕事をやりとりしたあげく, 最後に落ち着いた状態が最初と同じ平衡状態であるとき, この過程を(この着目系に関する)**サイクル過程** (cyclic process) と呼ぶ.

明らかに, **サイクル過程を何度もくりかえす過程もサイクル過程である.** ピストンを一回だけ動かしたらそれ以上は仕事ができないような機械では特殊な用途以外には使いにくいので, エンジンなど多くの動力機械は, サイクル過程で

仕事をする機械になっている．

一般に，ある目的について，達成できた成果の大きさと支払ったコストとの比を**効率** (efficiency) と呼ぶ．以下の具体例でもわかるように，効率は**それぞれの目的に応じて**定義をするのであるから，**目的が異なれば効率の定義も異なる**し，同じ機械でも，異なる用途（目的）に使用すれば，効率は異なる．

本章では，サイクル過程における熱と仕事の間の変換効率を考える．その際，**最初と最後は（着目系だけでなく）全系が平衡状態にあるとする**．そうでないとしたら，議論があいまいになってしまうし，そもそも最初と最後の状態がきちんと定義できているかどうか疑わしい．我々は，平衡状態ならば少数のマクロ変数で指定できることを知っているが，非平衡状態については何とも言えないからだ．さらに，一時的に収支をマイナスにするかわりに総合的には大きなプラスになるような過程もありうるので，エネルギーが出入りしている途中で効率を計算するのは適当でない（途中の様子を詳細に調べたい場合は別だが）．したがって，**最後に平衡状態に落ち着いた後で収支を計算して効率を求める**．商店でも，収支をきちんと計算するには，「棚卸し日」を設けて 1 日だけ入出荷を止めて計算するが，それと同じことである．

10.2 熱浴とクラウジウスの不等式

着目系と熱をやりとりする系が次のような性質を持つ場合，**熱浴** (heat bath) とか**熱溜** (heat reservoir) と呼ぶ：

(i) 平衡への緩和が十分速く，着目系と熱をやりとりしても常に平衡状態にあるとみなせる．

(ii) 着目系よりもサイズが圧倒的に大きいなどの理由で（詳しくは 13.3.1 項），着目系と熱をやりとりしても温度が変化しないと見なせる．

サイクル過程において，もしも系が熱を交換する相手の外部系がすべて熱浴であれば，それらを $\mathrm{e}_1, \mathrm{e}_2, \cdots$ と名付けたときに，定理 9.8 (p.195) より，式 (9.18) が成り立つ．しかも，積分の中の温度は一定値をとるので積分の外に出せる．さらに，サイクル過程においては最初と最後は同じ平衡状態なので，ΔS は 0 である．ゆえに，

定理 10.1 系が，いくつかの外部系と力学的仕事をやりとりしながら，外部系 $\mathrm{e}_1, \mathrm{e}_2, \cdots$ と次々に熱接触するサイクル過程において，$\mathrm{e}_1, \mathrm{e}_2, \cdots$ がすべて熱浴であれば，e_i から系に流れ込んだ熱 Q_i は，e_i の温度を T_i として次の不等式を満たす：

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \tag{10.1}$$

これを，**クラウジウス** (Clausius) **の不等式**と呼ぶ．特に，次の 2 条件が満たされる場合には等号が成り立つ：

(i) 系にとっても，系と熱をやりとりする外部系にとっても，準静的な過程である．

(ii) 系が熱を e_i とやりとりするときは，系の温度 T は T_i と等しい．

この不等式は，サイクル過程における熱の出入りに何か根本的な制限があることを示している．ということは，仕事の出入りにも何か根本的な制限があることを示している．なぜなら，エネルギー保存則より，サイクル過程では

$$\sum_i Q_i = \text{着目系が外部系にした仕事の総量} \tag{10.2}$$

となるからだ．実際，以下で示すように，様々なサイクル過程の効率の上限値が（着目系と熱をやりとりする相手が熱浴である場合には[1)]）クラウジウスの不等式から簡単に導き出せる．

♠ **補足**：熱をやりとりする相手の温度が変わる場合のクラウジウスの不等式

上記の定理はやや一般化できる．すなわち，着目系と熱をやりとりする e_1, $\mathrm{e}_2, \cdots$ の温度が，熱をやりとりする最中に変わってしまったとしても，常に平衡状態にあると見なせさえすればやはり (9.18) が成り立つので，

$$\sum_i \int_{\mathrm{e}_i\text{と接触する始状態}}^{\mathrm{e}_i\text{と接触する終状態}} \frac{d'Q}{T_i} \leq 0 \tag{10.3}$$

が言える．これも**クラウジウスの不等式**と呼ばれる．

1) ただし，熱浴に限定されるのはやや不満なので，クラウジウスの不等式が適用できないようなもっと一般の場合の結果も与える．

10.3　仕事から熱への変換

外から仕事 W (>0) を受け取り，その仕事を適当な外部系 e へと流れる熱 $Q_{\rm e}$ (>0) に変換するサイクル過程を考える．この場合の**仕事から熱への変換効率** $\eta_{W\to Q}$ は

$$\eta_{W\to Q} \equiv Q_{\rm e}/W \tag{10.4}$$

と定義するのが妥当だろう．これはどれぐらい大きくできるのか？　エネルギー保存則からくる最大値である 1 になるようなやり方は存在するのか？答えはイエスである．たとえば図 10.1 のような系で次のようにすればよい：

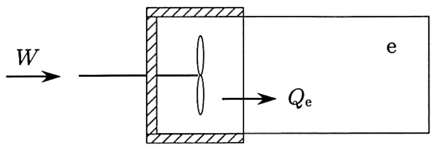


図 10.1　仕事を熱に変換するサイクル過程の一例．斜線部は断熱壁．どの壁も物質を通さない堅い壁とする．

(i)　はじめは，系と外部系 e の間の壁は透熱壁で，全系は平衡状態にあったとする．
　⟶ 系の温度 T は外部系の温度 $T_{\rm e}$ と等しい．このときの系のエネルギーを U_0 とする．

(ii)　間の壁に重ねるように断熱壁を挿入してから，系に対して外から仕事 W を行う．
　⟶ エネルギーが $U_0 + W \equiv U_1$ になる．

(iii)　仕事を終えた後，平衡になるまで待つ．系の物質を，$U_0 \le U \le U_1$ の範囲で T が U の強増加関数（一定にはならない）になるような物質に選んでおけば[2)]，このときの T は外部系の温度 $T_{\rm e}$ より高い．

(iv)　ステップ (ii) で重ねた断熱壁を取り去る．

2)　15 章で説明するように，これは，物質が $U_0 \le U \le U_1$ の範囲で「一次相転移を起こさない」ということである．

$\longrightarrow T > T_e$ だから，熱の移動が起こる．

(v) 平衡になるまで待つ．外部系を熱浴に選んでおけば，その温度 T_e は変化しないから，平衡状態では再び $T = T_e$ であり，系は元の状態に戻るので，これはサイクル過程である．系のエネルギーも U_0 に戻る．

以上のようにすれば，(iv) から (v) の間に系から外部系に向かって移動した熱 Q_e は，エネルギー保存則より $Q_e = U_1 - U_0 = W$ であるから，$\eta_{W \to Q} = 1$ が達成できる．このように，**仕事から熱へ 100% の効率で変換するサイクル過程は可能**である．

10.4　熱から仕事への変換

10.3 節とは逆に，ある高温系 H から受けとった熱 Q_H (> 0) を，適当な外部系 e への仕事 W_e (> 0) に変換するサイクル過程を考える．この場合の効率，すなわち**熱から仕事への変換効率** $\eta_{Q \to W}$ は，

$$\eta_{Q \to W} \equiv W_e / Q_H \tag{10.5}$$

と定義するのが妥当である．これはどこまで大きくできるのか？　エネルギー保存則からくる最大値である 1 になるようなやり方は存在するのか？　以下で示すように，答えはノーである！

10.4.1　熱機関

これから示すように，このようなサイクル過程の効率は決して 100% には達しないので，系は余分なエネルギーを熱として[3]どこかに捨てない限りはエネルギーが上昇してしまう．したがって，サイクル過程であるためには熱の捨て場所が必要であるが，熱は低温側に向かって流れるのだから，それは H よりも温度の低い系でないといけない．それを低温系 L と呼び，そこに捨てる熱を Q_L (> 0) としよう．全体として見ると，熱が高温系 H から低温系 L へと流れる途中で，一部を外部系への仕事 W_e として取り出すことになる．これが，ワットの蒸気機関に代表される[4]，**熱機関**である．具体的な仕組みとして

3)　もしも仕事として捨てる部分があったら，それも W_e に含めた方が効率が上がる．だから，効率の上限を求めるときには，熱として捨てる場合だけを考えれば十分である．

4)　ワットの蒸気機関では，L は大気である．

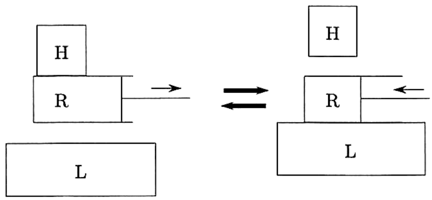


図 10.2 熱を仕事に変換するサイクル過程（熱機関）の一例．

は，たとえば，

例 10.1 図 10.2 のように，気体の入ったピストン付きシリンダー R を，高温系 H と接触させれば，熱が R に移動して気体が温まって膨張し，ピストンを通じて外部系に仕事ができる．次に，膨張した気体の容器を低温の熱浴 L（たとえば大気）と接触させて冷やす．すると気体は元の状態に戻り，再び仕事ができるようになる．つまり，サイクル過程になる．これをくりかえすと，何度も仕事ができる．■

熱機関本体 R の物質や構造にも様々な選択肢があるし，これ以外にもいろいろなやり方があろう．しかし，高温系 H から低温系 L へと流れる熱を利用して外部系 e に仕事をする限りは（つまり熱機関である限りは），いずれも図 10.3 の模式図にあてはまる．そうすると，熱や仕事の向きの定義に注意すれば，エネルギー保存則よりただちに

$$Q_{\rm H} = W_{\rm e} + Q_{\rm L}. \tag{10.6}$$

これを $\eta_{Q\to W}$ の定義に代入すれば，

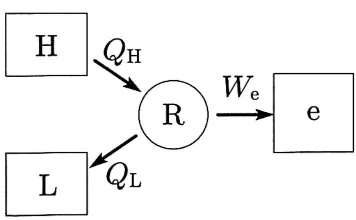


図 10.3 熱を仕事に変換するサイクル過程の模式図．高温系 H から流れ出す熱 $Q_{\rm H}$ を外部系 e への仕事 $W_{\rm e}$ に変換し，余った熱 $Q_{\rm L}$ を低温系 L に捨てる．

$$\eta_{Q\to W} = 1 - \frac{Q_{\mathrm{L}}}{Q_{\mathrm{H}}} \tag{10.7}$$

であるから，$Q_{\mathrm{L}}/Q_{\mathrm{H}}$ の下限を求めれば $\eta_{Q\to W}$ の上限が求まる．

問題 10.1 何か熱機関を自分で考えてみよ．

10.4.2 高温系・低温系が熱浴である場合

熱機関の簡単な場合として，H, L がともに熱浴であるときを考える（一般の場合は 10.4.3 項）．それぞれの温度を $T_{\mathrm{H}}, T_{\mathrm{L}}$ として，クラウジウスの不等式 (10.1) を熱の向きに注意して適用すれば，

$$\frac{Q_{\mathrm{H}}}{T_{\mathrm{H}}} - \frac{Q_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{L}}} \le 0. \tag{10.8}$$

したがって，$Q_{\mathrm{L}}/Q_{\mathrm{H}} \ge T_{\mathrm{L}}/T_{\mathrm{H}}$．これを式 (10.7) に入れれば，ただちに次の定理を得る（10.4.3 項の一般の場合の議論を踏まえた表現にしてある）：

定理 10.2 熱機関の効率：高温系 H から低温系 L への熱の移動を外部系への仕事に変換するサイクル過程の変換効率 $\eta_{Q\to W}$ は，H の（一番熱かったときの）温度を T_{H}，L の（一番冷たかったときの）温度を T_{L} として，次の不等式を満たす：

$$\eta_{Q\to W} \le 1 - \frac{T_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{H}}}. \tag{10.9}$$

特に，熱機関にとって準静的な過程で，H, L が熱浴で，熱をやりとりするとき熱機関と熱浴の温度が等しいならば，等号が成り立つ．

つまり，**どんな物質を使っても，どんな工夫をしても，右辺の上限値を超えることはできない**のである！ そして，$T_{\mathrm{L}} < T_{\mathrm{H}} < +\infty$ で，$T_{\mathrm{L}} \to 0$ の熱浴は 13.7.4 項で示すように事実上不可能だから，$\eta_{Q\to W}$ は 1 には達しない．つまり，**熱を仕事に変換するサイクル過程の変換効率は決して 100% には届かない**のである！

一方，前節で，逆向きに変換するサイクル過程の効率は容易に 100% になることを見た．したがって，同じエネルギー移動の形態でも，仕事と熱とでは，その「使い勝手」が違う．**熱は使い勝手が悪いエネルギー移動の仕方**なのだ．だから，**エネルギーを蓄えるときは，直接に仕事として取り出せる形で蓄**

えておく方がよい. たとえば，水を温めておくよりも，くみ上げておく方がよいのである.

また，**効率の上限が，熱機関の仕組みや材料とは無関係に，高温系と低温系の温度だけで決まる**ということも上記の定理は主張している. この主張がいかにすさまじい主張であるか，読者は感じ取っていただけるだろうか？ もしも，個別の熱機関についてその最大効率を調べるのであれば，たとえば，部品が理想的に（完璧に設計図どおりに）加工できたらどうなるだろうと[5)]，スーパーコンピュータでも使って大がかりなシミュレーションをして調べることになろう. しかし，それでわかるのは，その設計図に描かれた（構造と材料の）熱機関のことだけであり，他の熱機関については何もわからない. ところが，熱力学を用いると，あらゆる熱機関をすべて調べ上げたとしても上記の効率を超えるものは決して存在しえない，ということがいきなりわかってしまうのだ！

これは，実用上も大きな意味を持つ. 原理的限界がわかれば，「そこまではいけるはずだ」ということで到達目標になる. また，ほとんど原理的限界に近いものが作れたとしたら，それ以上その方向で努力しても無駄なこともわかる. それ以上の効率を得たければ，上記の限界を導く際の議論のどこかが成り立たないような状況を考えるしかないわけだ. そうした発想から，画期的な発明への道が開けることもあるかもしれない[6)].

なお，上記の定理の後半で最大の効率を達成できる条件を述べているが，それは定理 10.1 の等号が成り立つ条件からきており，物理的にはこういうことである：

- 各々の系にとって準静的な過程にすれば，余分なエントロピーの上昇がない.
- 系と熱浴の温度を常に一致させれば，例 9.3 (p.193) のような理由でエントロピーが上昇することもない.

---

5) 多くの場合，いくら良い機械を設計しても，完全にそのとおりに加工することはほとんど不可能なので，実際の性能は本来の値よりも落ちる. だから，最大効率を調べるためには，机上計算とかシミュレーションに頼るのが普通である.

6) ♠ 筆者は，様々な原理的限界を求めるのが好きだが，とかく原理的限界を示されると，「そこまでしかいかないのか」とがっかりする人が多くて困る. そうではなくて，「画期的なことをするには，原理的限界を示すときに設定した状況の外に出ればよい」という重要なヒントのつもりなのだが….

• 途中で H が冷めて L が温まると効率は明らかに落ちるが，熱を交換する相手を熱浴にすればそういうこともない．

問題 10.2 式 (10.1) だけを見て，上記の定理を自分で導いてみよ．

10.4.3 ♠ 高温系・低温系が一般の場合

前節では，H, L が熱浴と見なせると仮定した．しかし，蒸気機関のような実際の熱機関では，特に H は平衡状態とはほど遠い状態で動作している（たとえば蒸気機関車の H は燃えたぎる石炭だ！）．そこで本節では，H, L が熱浴とは限らない一般の場合について定理 10.2 を証明しておく．

10.1 節に述べた理由で，最初と最後は全系が平衡状態にあるときに選ぶべきである．すると，図 10.3 の過程は次のように記述できる：

(i) はじめ，熱機関本体 R，高温系 H，低温系 L，外部系 e はそれぞれ平衡状態にあり，それぞれのエントロピーの値は $S_{\rm R}$, $S_{\rm H}(U_{\rm H})$, $S_{\rm L}(U_{\rm L})$, $S_{\rm e}$ だったとする．ここで，$U_{\rm H}, U_{\rm L}$ はそれぞれ，このときの H, L のエネルギーである．エントロピーの自然な変数のうち，以下のサイクル過程の最初と最後（途中は別だが）で変化するのは $U_{\rm H}, U_{\rm L}$ だけなので，他の変数は引数から省いた．$S_{\rm H}(U_{\rm H})$, $S_{\rm L}(U_{\rm L})$ の微係数 $1/T_{\rm H}(U_{\rm H})$, $1/T_{\rm L}(U_{\rm L})$ が逆温度であるが，この時点では H と L は熱の移動が起こらないように隔てられており，H の方が高温だった：$T_{\rm H}(U_{\rm H}) > T_{\rm L}(U_{\rm L})$.

(ii) R を介して，H から L へと熱の移動を生じさせ，それを利用して e に仕事をする．この間は，どの系も一般には非平衡状態になる．e にも熱が流れてしまうと仕事への変換効率は下がるだけだから，最大効率を求めるために，e との間を断熱して熱の移動がないようにした場合を考える．

(iii) 何サイクルくりかえした後でもいいので，R が (i) のときと同じ平衡状態に向かうところで動作を止める[7]．そしてすべての系が平衡状態になるまで待つ．(i) の状態からこの平衡状態になるまでの間に，H から R へ流れた熱の総量を $Q_{\rm H}$，e になされた仕事の総量を $W_{\rm e}$ とする．すると，

---

7) たとえば，L が大気だとすれば，$T_{\rm L}$ は最初と最後で同じ値だとみなせる（13.3.1 項参照）ので，(i) と (iii) において R を L にくっつけておけばよい．

平衡状態になった後の H, L のエントロピーは $S_{\rm H}(U_{\rm H}-Q_{\rm H})$, $S_{\rm L}(U_{\rm L}+Q_{\rm H}-W_{\rm e})$ になる．このときの e のエントロピーを $S_{\rm e}+\Delta S_{\rm e}$ としよう．もちろん，R のエントロピーの値は (i) と同じ $S_{\rm R}$ である．また，このときの H の温度は $T_{\rm H}(U_{\rm H}-Q_{\rm H})$ であるが，$U_{\rm H}-Q_{\rm H}<U_{\rm H}$ であるから，$T_{\rm H}(U_{\rm H}-Q_{\rm H})\le T_{\rm H}(U_{\rm H})$ であり，(i) における温度よりも下がっている（温度低下の大きさは，熱浴であれば無視できるほど小さいが，一般の場合には無視できない）．だから，**$T_{\rm H}(U_{\rm H})$ というのは，H が一番熱かったときの温度である**[8]．同様に，**$T_{\rm L}(U_{\rm L})$ というのは，L が一番冷たかったときの温度である**

エントロピー増大則を用いれば，この過程の効率の上限が次のように求まる．R, H, L, e を併せた系は孤立していると見なせる．なぜなら，もしも H, L, e とエネルギーなどのやりとりをする別の系があるならば，それも H, L, e それぞれに含めればよいからだ[9]．したがって，エントロピー増大則より，(iii) におけるエントロピーは (i) のそれより増加している：

$$
\begin{aligned}
&S_{\rm R}+S_{\rm H}(U_{\rm H}-Q_{\rm H})+S_{\rm L}(U_{\rm L}+Q_{\rm H}-W_{\rm e})+S_{\rm e}+\Delta S_{\rm e}\\
&\quad\ge S_{\rm R}+S_{\rm H}(U_{\rm H})+S_{\rm L}(U_{\rm L})+S_{\rm e}. \qquad (10.10)
\end{aligned}
$$

移項して整理すれば，

$$
S_{\rm H}(U_{\rm H}-Q_{\rm H})-S_{\rm H}(U_{\rm H})+S_{\rm L}(U_{\rm L}+Q_{\rm H}-W_{\rm e})-S_{\rm L}(U_{\rm L})+\Delta S_{\rm e}\ge 0. \qquad (10.11)
$$

ここで，グラフを書けば明らかな（下の問題参照），次の定理に注目する：

数学の定理 10.1　上に凸な関数は，どこで接線を引いてもそれより下になる．すなわち，区間 I で $f(x)$ が上に凸なとき，I の任意の点 x と内点 x_0 について，$f(x_0)+(x-x_0)f'(x_0\pm 0)\ge f(x)$. つまり，

$$
(x-x_0)f'(x_0\pm 0)\ge f(x)-f(x_0). \qquad (10.12)
$$

8)　逆に言えば，状態 (i) としては H が一番熱かったときを採用しないといけない．

9)　♠H を熱くするために燃やす燃料のタンクを H に含めようとすると，H と燃料タンクの温度が違ってしまって困りそうに見えるが，その場合には，燃料タンクが最後の一滴を H に供給し終わって空になり，H がそれを燃やして熱くなった直後を (i) にとればよい．

これを式 (10.11) の左辺に用いれば，

$$\frac{-Q_\mathrm{H}}{T_\mathrm{H}(U_\mathrm{H})} + \frac{Q_\mathrm{H} - W_\mathrm{e}}{T_\mathrm{L}(U_\mathrm{L})} + \Delta S_\mathrm{e} \ \geq \ (10.11) \text{ の左辺 } \geq 0. \tag{10.13}$$

簡単のため，$T_\mathrm{H}(U_\mathrm{H}), T_\mathrm{L}(U_\mathrm{L})$ を単に $T_\mathrm{H}, T_\mathrm{L}$ と書こう．これらはそれぞれ，H の最初の（一番熱かったときの）温度と L の最初の（一番冷たかったときの）温度である．上式に $T_\mathrm{L}/Q_\mathrm{H}$ をかけて式 (10.5) を用いると，

$$\eta_{Q\to W} \leq 1 - \frac{T_\mathrm{L}}{T_\mathrm{H}} + \frac{T_\mathrm{L}\Delta S_\mathrm{e}}{Q_\mathrm{H}}. \tag{10.14}$$

ここで，右辺の ΔS_e は，e が R, H, L とは断熱されているから負にはならない（p.186 定理 9.4）．一方，ある e について効率 $\eta_{Q\to W}$ が達成できたら，e を同じ「手応え」をもつ可逆仕事源（それだと $\Delta S_\mathrm{e} = 0$ になる）に変えても同じ効率を持つはずである．したがって，右辺の ΔS_e をゼロにしても正しい不等式であり，それは上記のものよりも厳しい不等式になる．不等式は厳しいほど意味があるので，それを定理として採用したのが定理 10.2 である．

なお，本によっては，準静的過程についてしか分析していなかったり，H, L, e について特殊な仮定をして分析しているものも多く見かけるが，本書で証明したように，実際には定理 10.2 はきわめて一般的に成り立つ結果なのである．

問題 10.3 数学の定理 10.1 を，グラフを描いて納得せよ．

10.5 熱を低温系から高温系へと流す

9.4 節の結果は，熱が高温側から低温側に流れることを主張しているが，それは，単に透熱壁を介して 2 つの系を熱接触させた場合のことだと明記されている．この前提が破れれば，熱を逆向きに流すことも可能になる．それをこの節で調べよう．

10.5.1 簡単な例

まず，そういうことが可能であることを納得してもらうために，サイクル過程にはなっていないのだが，簡単な例を挙げよう：

例 10.2 低温系 L と高温系 H が，図 10.4 のように，断熱壁を介して並んで

いる．これとは別に，気体の入ったピストン付きシリンダー R を用意する．まわりの大気と L, H, R の間は断熱されているとする．

(i) 図の (a) のように，R を L にくっつけておいて，全系が平衡になるまで待つ．平衡になった後の L, H の温度を $T_\mathrm{L}, T_\mathrm{H}$ $(T_\mathrm{L} < T_\mathrm{H})$ とする．

(ii) 図の (b) のように，R のピストンを引いて気体の体積を増す．すると気体の温度が下がる（下の問題参照）ので，L から熱が流れ込む．そのまま全系が平衡になるまで待つ．このとき外力がした仕事を W'，L から R に移動した熱を Q_L とする．

(iii) 図の (c) のように，R を L から離して，ピストンを押して気体の体積を縮める．すると気体の温度が上がる（下の問題参照）が，温度が T_H より高くなるまで縮める．このとき外力がした仕事を W'' とする．

(iv) 図の (d) のように R を H にくっつける．すると，気体の方が温度が高いので，熱が H に流れ込む．このとき R から H に移動した熱を Q_H とす

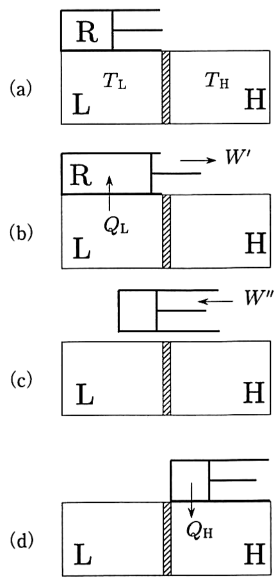


図 10.4　低温系から高温系へ熱を移動させる手順の一例．斜線部は断熱壁．どの壁も物質を通さない堅い壁とする．

る．

以上のようにして，L から熱 Q_{L} が奪われ，H には熱 Q_{H} が流れ込むので，結局，熱が L から H に移動したことになる．外部系に仕事（総計 $W = W' + W''$）をさせることにより 9.4 節の定理の条件を破り，$T_{\mathrm{L}} < T_{\mathrm{H}}$ にもかかわらず熱を L から H に移動できたのである．■

問題 10.4 以上の過程を，1 成分理想気体の基本関係式を用いて納得するまで解析せよ．

10.5.2 冷蔵庫やクーラーの効率

上の例でわかるように，外部系に仕事をさせれば，熱を低温側から高温側に移動できる．これをサイクル過程として行う典型例が冷蔵庫で，電力で仕事 W をすることによって，低温系（冷蔵庫内部）から高温系（室内）に熱を移動させている．クーラーも同様で，その場合は低温系が室内で，高温系は戸外になる．

このような場合，「冷やす」という目的のために支払ったコストは総仕事量 W で，成果の大きさは低温系から移動できた熱の総量 Q_{L} だから，このときの冷蔵庫やクーラーの効率，すなわち**冷却効率** $\eta_{冷}$ としては，

$$\eta_{冷} \equiv Q_{\mathrm{L}}/W \tag{10.15}$$

を採用するのが適切である．

冷蔵庫やクーラーの具体的な仕組みはいろいろあるだろうし，用いる物質の選び方や量にも様々な選択肢がある．しかし，外部系 e がなす仕事 W を利用して低温系 L から高温系 H へと熱を流すという限りは，いずれも図 10.5 のような模式図にあてはまる．このときもエネルギー保存則より式 (10.6) が成り立つので，W を消去して $\eta_{冷}$ の定義式に代入すれば，

$$\eta_{冷} = \frac{Q_{\mathrm{L}}}{Q_{\mathrm{H}} - Q_{\mathrm{L}}} = \frac{1}{Q_{\mathrm{H}}/Q_{\mathrm{L}} - 1} \tag{10.16}$$

となる．したがって，$\eta_{冷}$ の上限を求めるには，$Q_{\mathrm{H}}/Q_{\mathrm{L}}$ の下限を求めればよいことがわかる．

なお，熱が流れる向きを求めた 9.4 節の議論と大きく違うところは，仕事が成されることと，最後の状態における H と L の温度が異なることである．

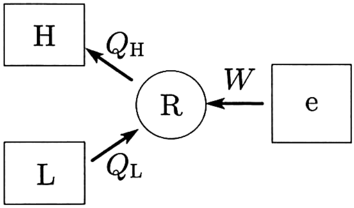


図 10.5 仕事を利用して低温系 L から高温系 H へと熱を移動させるサイクル過程の模式図.

10.5.3 高温系・低温系が熱浴である場合

簡単な場合として，H, L がともに熱浴であるケースを考えよう（一般の場合は 10.5.5 項で述べる）．それぞれの温度を $T_{\rm H}, T_{\rm L}$ として，クラウジウスの不等式 (10.1) を熱の向きに注意して適用すれば，

$$\frac{Q_{\rm L}}{T_{\rm L}} - \frac{Q_{\rm H}}{T_{\rm H}} \le 0. \tag{10.17}$$

これを変形した $Q_{\rm H}/Q_{\rm L} \ge T_{\rm H}/T_{\rm L}$ を式 (10.16) に入れれば，ただちに次の定理を得る（10.5.5 項の一般の場合の結論をふまえた表現にしてある）：

> **定理 10.3** 外部系が成す仕事を利用して低温系 L から高温系 H へと熱を移動するサイクル過程の冷却効率 $\eta_{冷}$ は，H の（一番冷たかったときの）温度を $T_{\rm H}$，L の（一番熱かったときの）温度を $T_{\rm L}$ として，次の不等式を満たす：
>
> $$\eta_{冷} \le \frac{T_{\rm L}}{T_{\rm H} - T_{\rm L}} = \frac{1}{T_{\rm H}/T_{\rm L} - 1}. \tag{10.18}$$
>
> 特に，冷却器にとって準静的な過程で，H, L が熱浴で，熱をやりとりするとき冷却器と熱浴の温度が等しいならば，等号が成り立つ．

つまり，**どんな物質を使っても，どんな工夫をしても，右辺の上限値を超えることはできない**のである！

ただし，$\eta_{Q \to W}$ とは違って，この上限値は容易に 1 より大きくなる．$0 < T_{\rm L} < T_{\rm H} < +\infty$ だけ守ればよいから，たとえば $T_{\rm H}/T_{\rm L} = 1.5$ なら上限は 2 になる．このように，**熱を高温側に向けて移動させるのに要する仕事は，移動させる熱よりも少なくてすむ**のである！ その理由は次のように説明できる：仕事で手助けしてやらないと，全系のエントロピーが減少してしまうために，熱

は高温側へ向かっては移動しない．ところで，10.4.2 項で述べたように，熱の移動は，仕事には 100% は変換できないという，使い勝手が悪いエネルギー移動の形態であった．今の場合は，その使い勝手の悪い形態で構わないから，とにかくエネルギーを移動させればよい．このため，わずかに手助けするだけで，（全系のエネルギーが上昇するために）全系のエントロピーが増加に転じ，熱を高温側へ移動できる．仕事は全系のエントロピー変化を正にすることだけに使えばよいのであり，移動させた熱の量よりも少ない仕事で足りる．

問題 10.5　式 (10.1) だけを見て，上記の定理を自分で導いてみよ．

問題 10.6　部屋の温度 T が最初は外気温 T_{O} と同じ 32℃ であったとする．エアコンをつけて部屋の温度を下げるとき，その冷却効率 $\eta_{冷}$ の理論上の最大値を，次の 3 つのケースについて求めよ．

(i)　エアコンをつけた直後の，$T = T_{\mathrm{O}}$ のとき．

(ii)　$T = 27$℃ まで下がったとき．

(iii)　$T = 22$℃ まで下がったとき．

これから，エアコンの温度設定のわずかな差が，いかに大きく消費電力量を左右するか考えよ（暑いときは薄着をしましょう！）．

10.5.4　ヒートポンプの効率

クーラーは，室内機から吸いとった室内の熱を，戸外に設置した室外機から捨てる．もしも室内機と室外機を交換したら，熱は戸外から室内へと運ばれることになる．これを夏にやったら悲惨だが，冬であれば室内を暖める暖房になる！　このような仕組みの暖房機を**ヒートポンプ** (heat pump) と呼ぶ．最近のエアコンの多くは，クーラーとして動作するかヒートポンプとして動作するかをスイッチ 1 つで切り替えられるようになっている．

ヒートポンプの場合は，室内を暖めるという目的のために支払ったコストは外部系のした仕事の総量 W で，成果の大きさは室内（高温系）に流れ込んだ熱の総量 Q_{H} だから，ヒートポンプの効率，すなわち**暖房効率** $\eta_{暖}$ としては，

$$\eta_{暖} \equiv Q_{\mathrm{H}}/W \tag{10.19}$$

を採用するのが適切である．**同じエアコンでも，冷房のときとは目的が違うので，効率の定義が $\eta_{冷}$ とは異なる**ことに注意しよう．

この場合も図 10.5 (p.210) の模式図にあてはまるので，前節と違うのは効率の定義だけである．効率の定義を比べて式 (10.6) を用いれば，

$$\eta_{暖} = \frac{Q_{\rm H}}{W} = 1 + \frac{Q_{\rm L}}{W} = 1 + \eta_{冷} \tag{10.20}$$

を得る．W も $Q_{\rm H}$ に変わるので，その分だけ冷房時よりも効率が良くなるわけだ．これから次の定理を得る（10.5.5 項の一般の場合の議論をふまえた表現にしてある）：

定理 10.4 外部系が成す仕事を利用して低温系 L から高温系 H へと熱を移動するヒートポンプの暖房効率 $\eta_{暖}$ は，L の（一番熱かったときの）温度を $T_{\rm L}$，H の（一番冷たかったときの）温度を $T_{\rm H}$ として，次の不等式を満たす：

$$\eta_{暖} \le \frac{T_{\rm H}}{T_{\rm H} - T_{\rm L}} = \frac{1}{1 - T_{\rm L}/T_{\rm H}}. \tag{10.21}$$

特に，ヒートポンプにとって準静的な過程で，H, L が熱浴で，熱をやりとりするときヒートポンプと熱浴の温度が等しいならば，等号が成り立つ．

$0 < T_{\rm L} < T_{\rm H} < +\infty$ だから，右辺は必ず 1 より大きい．仕事は，熱を室外から運んでくるために使うだけだから，**使った仕事よりも多くの熱を運んで来られる**のである．

これに対して，電熱器では，使った仕事[10]をそのまま熱に変えるだけである．したがって $Q_{\rm H} = W$ であり，$\eta_{暖} = 1$ にしかならない．このように，ヒートポンプの方が電熱器よりも熱力学をうまく使って効率良く暖房しているのである．

最近は，住宅用の湯沸かし器にもヒートポンプを使った機器が売り出され，省エネになることから注目されている．

10) **電力**は，荷電粒子（たいていの物質中では電子）が流れることによる（単位時間あたりの電磁気学的な）仕事である．

問題 10.7　本書で定義した $\eta_{冷}, \eta_{暖}$ を，それぞれ $T_{\rm H}, T_{\rm L}$ の典型的な値において計測した値が，エアコンの「エネルギー効率」として，エアコンのカタログなどに載っている．電気店に置いてあるカタログや，自宅のエアコンの取り扱い説明書や，電機メーカーのホームページなどで，何機種かのエアコンの効率がいくらになっているか調べてみよ．

10.5.5　♠ 高温系・低温系が一般の場合

10.5.2 項と 10.5.4 項では，H, L が熱浴と見なせると仮定した．本節では，H, L が熱浴とは限らない一般の場合について定理 10.3 と定理 10.4 を証明しておく．

図 10.5 は図 10.3 とそっくりで，違いは，L, H が入れ替わっているのと，$W_{\rm e} = -W$ という点だけである．したがって，式 (10.13) の L, H を入れ替えて $W_{\rm e}$ を $-W$ に変えた次式が成り立つ：

$$\frac{-Q_{\rm L}}{T_{\rm L}(U_{\rm L})} + \frac{Q_{\rm L} + W}{T_{\rm H}(U_{\rm H})} + \Delta S_{\rm e} \geq 0. \tag{10.22}$$

簡単のため，$T_{\rm H}(U_{\rm H}), T_{\rm L}(U_{\rm L})$ を単に $T_{\rm H}, T_{\rm L}$ と書いて，式 (10.15) を用いると，

$$\eta_{冷} \leq \frac{T_{\rm L}}{T_{\rm H} - T_{\rm L}} + \frac{T_{\rm H}T_{\rm L}}{(T_{\rm H} - T_{\rm L})W}\Delta S_{\rm e}. \tag{10.23}$$

ここで，右辺の $\Delta S_{\rm e}$ は，e が H, L とは断熱されているから，負にはならない．一方，ある e について効率 $\eta_{冷}$ が達成できたら，e を同じ動きをする可逆仕事源（それだと $\Delta S_{\rm e} = 0$ になる）に変えても同じ効率を持つはずである．したがって，右辺の $\Delta S_{\rm e}$ を 0 にしても正しい不等式であり，それは上記のものよりも厳しい（したがって，より意味のある）不等式になる．こうして定理 10.3 を得る．

ヒートポンプの場合も同様で，式 (10.22) が成り立つので，$T_{\rm H}(U_{\rm H}), T_{\rm L}(U_{\rm L})$ を単に $T_{\rm H}, T_{\rm L}$ と書いて，式 (10.19) を用いると，

$$\eta_{暖} \leq \frac{T_{\rm H}}{T_{\rm H} - T_{\rm L}} + \frac{T_{\rm H}T_{\rm L}}{(T_{\rm H} - T_{\rm L})W}\Delta S_{\rm e}. \tag{10.24}$$

ここで，上記と同様の理由で右辺の $\Delta S_{\rm e}$ を 0 とおけば，定理 10.4 を得る．

10.6　関連する事項

以上のように，マクロ系に働きかける様々な機械の効率の原理的な上限値

が，熱力学を用いればたちどころに求まってしまう．その具体的な求め方も以上で説明したことから十分わかったと思う．一方，同じ結果を，いわゆる「カルノーサイクル」や「永久機関」を出発点にして導き出す本も多い．本書の論理構成の方が簡単だしわかりやすいと思うが，他の文献を読むときの便利のために，これらの事項にも触れておこう．

10.6.1　カルノーサイクル

図 10.3 (p.202) で表されるサイクル過程のなかで，H, L が熱浴であって，図 10.6 に図示したステップをくりかえす準静的過程を，**カルノー** (Carnot) **サイクル**と呼ぶ[11)]．すなわち，次のように等温過程と断熱過程を交互にくりかえす過程のことである：

(i)　（図の左上）熱機関本体 R を高温熱浴 H に接触させることにより，R（の中の気体など）を膨張させてゆっくりと e に対して仕事をさせる．H は熱浴であるから，この間 R の温度は一定値 T_{H} に保たれる．すなわち，これは等温膨張過程である．そして，R が適当な大きさの体積 V_1 にまで膨張したところで，次のステップに移る．

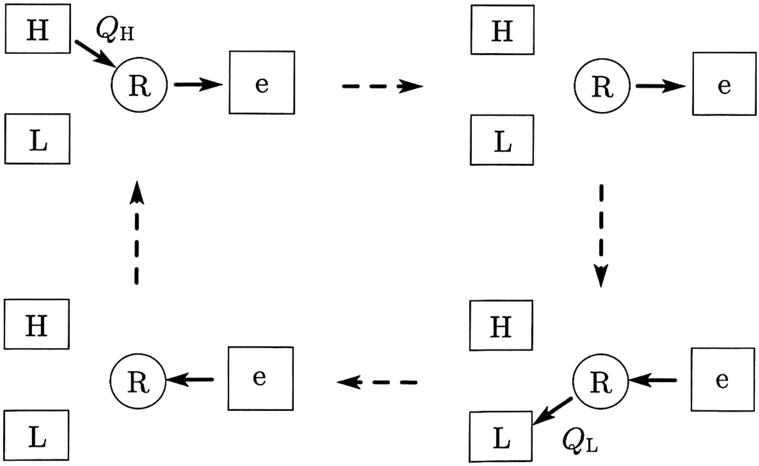


図 10.6　カルノーサイクル．

11)　ただし，カルノーサイクルには様々なバージョンがあり，そのうちのどこまでをカルノーサイクルと呼ぶのかは，文献によってまちまちである．本書では平均的なところを選んだ．

(ii) （右上）R を H から離し，e に対してはそのままゆっくりと仕事をさせ続ける．この間，R は H, L, e のいずれとも断熱されているから，これは準静的断熱膨張過程であり，R は冷えてゆく．R の温度がちょうど L の温度 T_{L} まで下がったところ（そのときの R の体積を V_2 とする）で次のステップに移る．

(iii) （右下）R を低温熱浴 L に接触させつつ，e にゆっくりと仕事をさせることにより，R を圧縮する．この間 R の温度は一定値 T_{L} に保たれるので，これは等温圧縮過程である．そして，R が適当な大きさの体積 V_3 まで圧縮されたところで，次のステップに移る．

(iv) （左下）R を L から離し，e にはそのままゆっくりと圧縮の仕事をさせ続ける．この間，R は H, L, e のいずれとも断熱されているから，これは準静的断熱圧縮過程であり，R は熱くなってゆく．R の温度がちょうど H の温度 T_{H} まで上がったところ（そのときの R の体積を V_0 とする）でステップ (i) に戻る．

このくりかえしの 1 巡目では，ステップ (iv) が終わったときの R（の中の気体など）の体積 V_0 は，(i) を始めたときの最初の体積とは違うかもしれない．しかし，2 巡目以降は，V_0 は (i) における最初の体積そのものである．だから，2 巡目以降は毎回，(i) の最初の状態の T, V, N が同じになる．12.4 節で説明するように，その T, V, N のところがちょうど「相境界」になっているような物質を R に用いない限りは，(U, V, N でなくても）T, V, N で平衡状態が一意的に定まる．したがって，R は毎回元の平衡状態に戻るわけで，2 巡目以降はサイクル過程になっている．

カルノーサイクルは，定理 10.2 (p.203) の等号が成り立つ条件を満たしているので，$\eta_{Q\to W} = 1 - T_{\mathrm{L}}/T_{\mathrm{H}}$ という**最大の効率を達成する熱機関になっている**．しかし，定理の条件さえ満たされればカルノーサイクルでなくても最大効率を達成できるから，図 10.6 のようなサイクルが他に比べて特別すぐれているわけではない．実際，他のサイクルと同様に，素早く動作させると条件が満たされなくなって効率が下がる．

問題 10.8 R が理想気体の入ったシリンダーであるとして，以上の過程を分析せよ．

10.6.2　永久機関

エネルギーの供給なしに，外部系に永久に仕事をし続ける夢の機関を**第一種永久機関**と呼ぶ．これはエネルギー保存則に反するので，明らかに不可能である．

では，次のような機関はどうか？　まわりの環境（たとえば大気）からエネルギーを熱として取り出し，それを使って外部系に仕事を行う．これならエネルギー保存則には反しない．環境に含まれる物質の量は莫大なので，半永久的に仕事ができるのではないか？

この種の議論をするときには，「まわりの環境」として，どのような性質を持つ系を想定しどのように使うかをはっきりさせないと結論も曖昧になってしまう．ここでは，次のような機関を考えよう：

定義：第二種永久機関

サイクル過程で外部系に正の仕事 W_e (> 0) をし，その間に熱を交換する相手の外部系 $\mathrm{e}_1, \mathrm{e}_2, \cdots$ がすべて熱浴であり，しかも，それぞれから受け取る熱の総量 $Q_1, Q_2, \cdots$ がどれも正またはゼロであるような機関を，**第二種永久機関**と呼ぶ.

このような永久機関も存在しえない．なぜなら，$Q_1, Q_2, \cdots$ がどれも正またはゼロであれば，クラウジウスの不等式 (10.1) を満たすためには $Q_1 = Q_2 = \cdots = 0$ しかありえない．ところが，エネルギー保存則から $W_e = \sum_i Q_i$ であるから，これは $W_e = 0$ を意味し，$W_e > 0$ という仮定に反する．よって，

定理 10.5　第二種永久機関は不可能である.

しばしば，この定理を**熱力学第二法則**の表現として採用することがあるが，その場合には「第二種永久機関」の内容を上記のようにきちんと定義しておく必要がある．しかし，上記の定義はたくさん条件が付いていていかにも長々しい．やはり，基本的かつ明確なのは，9.4 節の定理のような表現であろう．

なお，くりかえしになるが，本書の論理構成では，熱力学第二法則の今までに示したどの表現も，要請 I, II から導ける．

10.6.3　♠ まさつ熱・ジュール熱

「物をこすると**摩擦熱**が発生する」とか「抵抗に電流を流すと**ジュール熱**が発生する」という言い方をすることがある．しかし，実際に起こっていることは，系に対して，こするとか電流を流すということによって仕事をし，その結果，系のエネルギーが上昇しているということであり，ここまでの段階では**熱の移動はない**．

ではなぜ「熱が発生する」という言い方をするかというと，こういう意味である．たとえば，抵抗に電流を流してから電流を流すのをやめると速やかに平衡状態に落ち着くが，その抵抗の平衡状態は，電流を流す前の状態に比べて，エネルギーが増して温度が上昇している．ところが，こうなってしまうと，このエネルギー上昇分を外部系に対する仕事として取り出そうとしても，熱くなった抵抗を高温系（いわゆる「熱源」）として熱機関を組むしかない．したがって，100% の効率で仕事として取り出すことは（サイクル過程では）もはや不可能である．つまり，抵抗に電流を流すということによって成した仕事が，もはや熱という使い勝手の悪いエネルギーとしてしか取り出せなくなってしまったのである．

「抵抗に電流を流すとジュール熱が発生する」というのは，こういう意味だと思えば，正しい言い方とみなせる．「ものをこすると摩擦熱が発生する」も同様である．ただし，このような言葉を口にする人が皆，そういう意味で言っているかどうかは，筆者は知らない．

10.7　遷移に関する予言能力について

ある平衡状態からどんな平衡状態へと遷移するかという問いに対して，熱力学が答えられることは，

(i) 適当な条件が満たされる場合に，どんな平衡状態へと遷移するかを予言する．

(ii) こんな平衡状態には絶対に遷移できないという禁止則を示す．

という 2 種類に大別できる．これはどういうことかというと，6.8.1 項で説明したように，準静的過程であるとか保存則が使えるなどの適当な条件が満たされる場合には，ある平衡状態からどんな平衡状態へと遷移するかという，平衡

状態間遷移が熱力学で予言できる．逆に言えば，どんな状況でも平衡状態間遷移が予言できるというわけではない．たとえば，途中の状態の非平衡の度合いが強くて，しかも U の値が変わってしまうようなケースでは，終状態がどんな平衡状態になるかを熱力学だけで予言するのは一般には不可能である．このように，**「どんな平衡状態に遷移するか」という問いに対しては，熱力学は答えられるときもあれば，答えられないときもある**．これが上記の (i) の内容である．

一方，前章と本章で議論した，エントロピー増大則から導かれる様々な結論は，主として「こういうことは不可能である」「これが限界だ」というような内容であった．これは，普遍的な不可能性と限界を言っている．このような普遍的な結論を導いたエントロピー増大則は，内容的には「こんな平衡状態には遷移できない」という「禁止則」である．このように，**熱力学が「こんな遷移は不可能である」と言うときには，それは 100% できない普遍的な結果である**．これが上記の (ii) の内容である．これは (i) に比べて力強いので，しばしばこれこそが熱力学の本質だと語られることすらある．

なお，「どんな平衡状態に遷移するか」という問いに熱力学では答えられないときに，それでも予言したいのであれば，熱力学だけでなく様々な理論を駆使することになる．それで予言できるようになることも少なくない．しかし，それでも予言できないこともあることは知っておくべきだ．特に，自然現象の中には，まったく同じ実験条件で同じ実験を行っても，毎回異なる結果が得られる部分がある．これを，（一般的な用語はないので，本書では）**本質的に定まらない部分**と呼ぶことにする．たとえば，無重力の場所で，容器に入った気体を冷やして液化させる実験を行ったら，図 3.4 (p.54) の (a) や (b) のような平衡状態が出現するが，これらは明らかにマクロに見て異なる状態である．このうちのどちらの状態が（あるいは別の状態が）実現されるかは，気体の量，最初と最後の温度など，実験の諸条件を完全に同じにしても，実験するたびに異なる[12]．これが「本質的に定まらない部分」である．自然現象を正しく記述する理論は，本質的に定まらない部分については，やはり「定まらない」「予言できない」という結論を出すようなものでなければならない．だから，どんな理論を持ち出しても予言できないし，**予言できてはいけない**！

12) ♠ ここで言う「実験の諸条件」はマクロな条件を言っている．では，仮にミクロに同じ状態を準備できたとしたらどうなるか？ 古典力学では実験結果は同じになるはずだが，物質はミクロには量子論に従っているので，実験結果はやはり確率的にばらつくであろう．

一方，図 3.4 の (a) でも (b) でも，液化してできた液体の総量はいつも同じになる．理論に求められるのは，この例の液体の総量のように，**定まっている部分について正しい予言を与える**ことである[13]．熱力学はまさにそうなっており，液体の位置は予言できないが，液体の総量については（15.7.3 項で示すように）正しい予言を与えるのである．

13) これは，参考文献 [11] で強調したように，ミクロな自然現象を相手にする量子論でも同様である．

第11章 ルジャンドル変換

系の熱力学的性質は，系を構成する各単純系の基本関係式 $S = S(U, X_1, X_2, \cdots)$ を知っていればすべて予言できるのであったが，実用上は，「完全な熱力学関数」と呼ばれる，これと等価な別の関数を用いた方が便利なことが多い．そのための数学として，「ルジャンドル変換」というものをこの章で説明する．熱力学には様々な熱力学関数が出てきて当惑することが多いが，それらはこのルジャンドル変換で結びついているのである．なお，ルジャンドル変換を（特異性のある凸関数についても）すでに理解している読者は，本書の略記法，式 (11.8), (11.18) だけ確認して次章に飛んでよい．

11.1 やりたいこと

$f(x, y, \cdots)$ を凸関数とする．簡単のため，f が連続的微分可能として説明する．x に関する偏微分係数の値を p と書こう：

$$p = \frac{\partial f(x, y, \cdots)}{\partial x}. \tag{11.1}$$

これからやりたいことは，**凸関数 $f(x, y, \cdots)$ から $p, y, \cdots$ の適当な関数 $g(p, y, \cdots)$ を構築し，逆に $g(p, y, \cdots)$ だけ知っていれば $f(x, y, \cdots)$ が再構築できるようにすること**である．

すぐに思いつくのは，式 (11.1) を逆に解くことかもしれない．後述のように逆に解ける保証もないのだが，仮に解けたとしてもこれではだめである．すなわち，式 (11.1) が x について逆に解けて，$x = x(p, y, \cdots)$ のように x が $p, y, \cdots$ の関数として一意的に求まるという幸運な状況であったとしても，この関数 $x(p, y, \cdots)$ は上述の目的のための $g(p, y, \cdots)$ には採用できない．なぜなら，$x(p, y, \cdots)$ だけを知って $f(x, y, \cdots)$ を再構築しようとしてもできないからである．たとえば，

例 11.1　$f(x,y)=x^2+y^2$ のとき，$p=2x$ なので逆に解けて $x=p/2$ だから

$$x(p,y)=p/2 \quad (y \text{ には依存しない}) \tag{11.2}$$

となるが，他方，$f(x,y)=x^2+2y^2$ であっても，やはり $p=2x$ なので同じ $x(p,y)$ を得る．ということは，式 (11.2) だけを与えられていたとしたら，どちらの $f(x,y)$ が正しいのか（あるいは他の形か）わからない．■

このように，単純に式 (11.1) を逆に解くのではだめであり，別の方法が必要になる．それがルジャンドル変換である．元の凸関数 $f(x,y,\cdots)$ が連続的微分可能な場合はもちろんのこと，たとえ微分できないなどの特異性がある場合でも，**ルジャンドル変換で得られた $g(p,y,\cdots)$ からは，$f(x,y,\cdots)$ が特異性を含めて完全に再構築できる**．熱力学では，基本関係式 $S=S(U,V,\cdots)$ や $U=U(S,V,\cdots)$ は連続的微分可能であったから，特異性のことを気にするのは杞憂に思えるかもしれない．しかし，次のような理由で，特異性のある関数が現れるのだ．

詳しくは 12.4 節と 15 章で説明するが，氷を温めると水になるように，あるいは水を温めると水蒸気になるように，温めるなどの操作により物質の平衡状態の有様が質的に変わることを，**相転移** (phase transition) と呼ぶ．相転移が起こるときには，T などの示強変数が，$U,V,\cdots$ のある値の範囲内で一定値をとることがある．そうすると，$U=U(S,V,\cdots)$ を S などについてルジャンドル変換した関数に特異性が出てくるのだ！　相転移は，物理や化学で最も重要な現象の 1 つであるが，それを扱うには，特異性がある関数を相手にすることになるのである．ところが，熱力学に限らず解析力学・量子力学・場の理論でも，ほとんどの教科書は，11.2 節のまったく特異性が現れない場合のルジャンドル変換しか説明していない[1)]．そこで本書では，**特異性のある一般の凸関数にも通用する**ルジャンドル変換を，11.3 節以降で詳しく解説する．

11.2　何回でも微分可能で微係数が強単調な場合

一般のルジャンドル変換を説明する前に，最も簡単なケースを説明する．す

1)　筆者の手元には 10 冊以上の熱力学の教科書があるが，ちゃんとしたルジャンドル変換が解説されていたのは，参考文献 [6] だけだった．

なわち，凸関数 $f(x)$ が，$x > 0$ における $f(x) = x^4$ のように，何回でも微分可能（C^∞ 級）で，しかも微係数 $f'(x)$ が強単調な場合を説明する．$f'(x)$ が強単調であるから，$f(x)$ が下に凸であれば $f''(x) > 0$ だし，上に凸であれば $f''(x) < 0$ である．高校で習ったことを思い出せば，このような $f(x)$ は平らな（直線の）部分がない凸関数である．熱力学でこのような関数しか現れないのは，相転移が起こらない場合である．一般の凸関数の場合（相転移が起こりうる場合）の議論は次節以降で行うが，**初学者は，この節の内容だけ理解した後で，式 (11.7)，(11.11)，(11.27) の一般形である式 (11.48)，(11.61)，(11.71) を認めてしまって，次章に飛んでよい．**なお，本節の中の「数学の定理」は，一般にも成り立つような表現にしてある．

11.2.1　1 変数の凸関数のルジャンドル変換

下に凸な C^∞ 級関数 $f(x)$ が開区間 $x_{\rm inf} < x < x_{\rm sup}$ で定義されていて，$f''(x) > 0$ だとしよう．微係数 $f'(x)$ の下限値を $p_{\rm inf}$，上限値を $p_{\rm sup}$ と記すと，$f'(x)$ は強増加であるから，

$$p_{\rm inf} = f'(x_{\rm inf} + 0),\ p_{\rm sup} = f'(x_{\rm sup} - 0). \tag{11.3}$$

さて，$p_{\rm inf} < p < p_{\rm sup}$ を満たすような実数 p を任意に持ってきたとき，

$$f'(x) = p \tag{11.4}$$

を満たすような x は，$f'(x)$ が連続な強増加関数であるから，$x_{\rm inf} < x < x_{\rm sup}$ の中に 1 点だけ必ずある．その点を $x(p)$ と書こう．この関数 $x(p)$ は，要するに，$f'(x)$ の逆関数である：

$$x(p) = f'^{-1}(p). \tag{11.5}$$

この関数 $x(p)$ を用いて，次のような p の関数 $g(p)$ を定義する：

$$g(p) \equiv x(p)p - f(x(p)) \quad (p_{\rm inf} < p < p_{\rm sup}). \tag{11.6}$$

この式の意味は，「p の値が与えられたとき，$f'(x) = p$ を満たす x の値 $x(p)$ を見つけなさい．その x の値を $xp - f(x)$ に代入した値を $g(p)$ の値と定義します」ということだから，次のように書いてもよい：

$$g(p) \equiv xp - f(x) \text{ at } x \text{ such that } f'(x) = p \quad (p_{\rm inf} < p < p_{\rm sup}). \tag{11.7}$$

ここで at 以下は，such that（= のような）の意味どおりに，「$f'(x) = p$ を満たすような x の値を入れなさい」という意味である．つまり，雑に言えば **$xp - f(x)$ の値を p で表したものが $g(p)$** なのだが，「p で表す」には x に p のどんな関数を代入するか決めないといけない．それを at 以下で指定しているわけだ．これを左右の微係数が一致しない（特異性のある）場合にまで拡張したのが一般式 (11.48) である．

さて，式 (11.6) と (11.7) のいずれもやや煩雑なので，本書ではしばしば

$$g(p) = [xp - f(x)](p) \tag{11.8}$$

と略記することにする．この $[\cdots]$ の意味は，「$[\cdots]$ 内の量を，定められた仕方で p の関数として表す」ということであり，その具体的な内容はもちろん上記のとおりである．このように定義した関数 $g(p)$ を，$f(x)$ の**ルジャンドル変換** (Legendre transform) と呼び，$f(x)$ から $g(p)$ を構築することを，$f(x)$ を**ルジャンドル変換する**と言う．

ここまでは $f(x)$ は下に凸の場合の表式を書いてきたが，上に凸な場合も同様である．ただし，下に凸なら $f'(x)$ が強増加であったのが，上に凸だと強減少になるので，式 (11.3) は

$$p_{\inf} = f'(x_{\sup} - 0),\ p_{\sup} = f'(x_{\inf} + 0) \tag{11.9}$$

と入れ替わる．他は上記と同じである．

なお，**ルジャンドル変換においては関数の凸性が重要**である．$f(x)$ が凸関数でない場合は，$g(p)$ を一意的に決定することができなかったり（下の問題），$g(p)$ から $f(x)$ を再構築することができなかったりするからだ．

例 11.2　$0 < x < +\infty$ において関数 $f(x)$ を $f(x) = x^2 + 1$ と定義すると，これは下に凸で，あらゆる x で微分可能で，$f'(x) = 2x = p$ を満たす x の値 $x(p)$ は一意的に定まり，$x(p) = p/2$ である．したがって，

$$\begin{aligned} g(p) &= x(p)p - f(x(p)) = (p/2)p - \left((p/2)^2 + 1\right) \\ &= p^2/4 - 1. \end{aligned} \tag{11.10}$$

$0 < f'(x) < +\infty$ なので，$g(p)$ の定義域は $0 < p < +\infty$ である．■

問題 11.1　$0 < x < +\infty$ において関数 $f(x)$ を $f(x) = x^4/4$ と定義したとき，

下に凸であることを確かめ，ルジャンドル変換 $g(p)$ を求めよ．

問題 11.2　$f(x)$ が凸関数でない場合は，上記のやり方で $g(p)$ を一意的に決定することすらできないことがある．この事実を，適当な例を作って確かめよ．

11.2.2　ルジャンドル変換 $\boldsymbol{g(p)}$ の性質

$g(p)$ から $f(x)$ が再構築できることはすぐ後で述べるが，その前に，$g(p)$ の主な性質を見ておこう．まず，後の節で一般の場合にも示されるように，**$\boldsymbol{g(p)}$ は連続関数になる**．この節では，もっと強く，$g(p)$ は何回でも微分可能として議論する．

式 (11.6) を p で微分して $f'(x(p)) = p$ を用いると，$g'(p) = x'(p)p + x(p) - x'(p)f'(x(p)) = x(p)$．すなわち，**$\boldsymbol{g(p)}$ の微係数は，$\boldsymbol{f'(x) = p}$ を満たす $\boldsymbol{x}$ を $\boldsymbol{p}$ の関数として与える**：

$$g'(p) = x(p) = \Big[f'(x) = p \text{ を満たす唯一の } x\Big]. \tag{11.11}$$

雑に言えば，$g'(p)$ は元の変数 x を与えるわけだ．これを左右の微係数が一致しない（特異性のある）場合にまで拡張したのが一般式 (11.61) である．また，$p = f'(x(p))$ を p で微分すると，$1 = f''(x(p))x'(p) = f''(x(p))g''(p)$．すなわち，**$\boldsymbol{f''(x)}$ と $\boldsymbol{g''(p)}$ は，互いに逆数の関係にある**：

数学の定理 11.1　凸関数 $f(x)$ もそのルジャンドル変換 $g(p)$ も 2 階微分可能な領域では，

$$f''(x)g''(p) = 1 \quad \text{for } x = x(p), \text{ i.e., for } p = f'(x). \tag{11.12}$$

つまり，$|f''(x)|$ が大きいと $|g''(p)|$ は小さくなり，反対に $|f''(x)|$ が小さいと $|g''(p)|$ は大きくなる．この事実を頭に入れておくと，$g(p)$ の振舞いを予想するのに便利である．たとえば，問題 11.1 の解でこれが成り立っていることを確かめてみよ．

また，$f''(x) > 0$ であったから，上記の定理から $g''(p) > 0$ が言える．ゆえに，$g'(p)$ は強増加関数であり，$g(p)$ は $f(x)$ と同様に下に凸である．また，

証明の道筋からわかるように，上記の定理は $f(x)$ が上に凸 ($f''(x) < 0$) でも成り立つ．だから，$f(x)$ が上に凸ならそのルジャンドル変換も上に凸である．すなわち，**ルジャンドル変換は凸性を保持する**：

数学の定理 11.2 関数 $f(x)$ が下に凸であれば，それをルジャンドル変換した関数 $g(p)$ も下に凸である．同様に，$f(x)$ が上に凸であれば $g(p)$ も上に凸である．

11.3 節で示すように，この定理は $f(x)$ や $g(p)$ が特異性を持つ場合でも成り立つ．

さて，$g(p)$ をルジャンドル変換したらどうなるか？ つまり，$[px-g(p)](x)$ は x のどんな関数になるか？ この式の意味は，式 (11.7) と同様に，x の値が 1 つ与えられたときに

$$px - g(p) \text{ at } p \text{ such that } g'(p) = x \tag{11.13}$$

という意味である．$g(p) = x(p)p - f(x(p))$, $g'(p) = x(p)$ であったから，これは（問題 11.4 も参照せよ），

$$\begin{aligned} &= px - x(p)p + f(x(p)) \text{ at } p \text{ such that } x(p) = x \\ &= px - xp + f(x) \text{ at } p \text{ such that } x(p) = x \\ &= f(x). \end{aligned} \tag{11.14}$$

このように，$g(p)$ をルジャンドル変換すると元の関数が得られる：

$$f(x) = [px - g(p)](x). \tag{11.15}$$

このルジャンドル変換を行うときの x の範囲は $g'(p_{\text{inf}}+0) < x < g'(p_{\text{sup}}-0)$ であるが，これは $x_{\text{inf}} < x < x_{\text{sup}}$ を意味するから，元の関数 $f(x)$ の定義域と同じである．ゆえに，**関数 $g(p)$ さえ知っていれば，それをルジャンドル変換することにより．元の関数 $f(x)$ が定義域も含めて回復できる**：

数学の定理 11.3 凸関数をルジャンドル変換したものをもう一度ルジャンドル変換すれば，元の関数が得られる．

11.3 節で示すように，この定理も $f(x)$ や $g(p)$ が特異性を持つ場合でも成り

立つ．また，なぜこのような結果が得られたかを直感的に理解したい読者は，11.3 節の前半を一読することを勧める．

なお，$f(x)$ をルジャンドル変換するときに $f'(x) = p$ を満たすような x を $x(p)$ と書いたことに習って，$g'(p) = x$ を満たす p を $p(x)$ と書くことにすると，式 (11.11) に対応して次式が成り立つ：

$$f'(x) = p(x) = \Big[g'(p) = x \text{ を満たす唯一の } p \Big]. \tag{11.16}$$

例 11.3　(11.10) の $g(p)$ をルジャンドル変換してみよう．$g(p)$ は下に凸で，$g'(p) = p/2 = x$ を満たす p の値 $p(x)$ は一意的に定まり $p(x) = 2x$ である．したがって，

$$[px - g(p)](x) = (2x)x - \big((2x)^2/4 - 1\big) = x^2 + 1. \tag{11.17}$$

$0 < g'(p) < +\infty$ なので，この表式の定義域は $0 < x < +\infty$ である．こうして，たしかに元の $f(x)$ が定義域まで含めて回復できた！　また，式 (11.16) も成り立っている．■

問題 11.3　問題 11.1 (p.224) で得られた $g(p)$ をルジャンドル変換して，元の $f(x)$ が得られることを確かめよ．

問題 11.4　上記の定理を示すのに，単に $px - g(p) = px - (xp - f(x)) = f(x)$ とするのでは証明になっていない．その理由を考えよ．

11.2.3　符号が反対のルジャンドル変換

実は，$g(p)$ の符号を変えただけの

$$h(p) \equiv [f(x) - xp](p) \tag{11.18}$$

も $f(x)$ の**ルジャンドル変換**と言い，よく使われる．今考えているような特異性のない場合は，これは

$$h(p) = f(x(p)) - x(p)p \tag{11.19}$$

を意味する．単純に $h(p) = -g(p)$ であるから，$\boldsymbol{g(p)}$ **について導いた前節ま**

での結果は，$g(p) \longrightarrow -h(p)$ と置き換えればすべて成り立つ．

たとえば，$g'(p)$ は $f'(x) = p$ を満たす x を与える関数 $x(p)$ に等しかったが，$h'(p)$ はそれにマイナス負号を付けたものを与える：

$$h'(p) = -x(p) = -\Big[f'(x) = p \text{ を満たす唯一の } x\Big]. \tag{11.20}$$

また，$f(x)$ が下に凸であれば（$g(p)$ も下に凸であったから）$h(p)$ は上に凸になる．同様に，$f(x)$ が上に凸であれば $h(p)$ は下に凸になる．このように，**この流儀のルジャンドル変換をすると，凸性はひっくり返る．**

また，$f(x) = [px - g(p)](x) = [px + h(p)](x)$ だから，**$h(p)$ から元の $f(x)$ を得るためには，px の前の符号を変えてルジャンドル変換する必要がある**：

$$f(x) = [h(p) + px](x). \tag{11.21}$$

$g(p)$ の場合とは違って，同じルジャンドル変換をもう一度やればよいということにはならないのだ．式 (11.20) にもマイナスが付いている．これらの違いを強調するために，式 (11.21) を**逆ルジャンドル変換**と呼ぶことにする．

この流儀と前の流儀とで，元の関数を回復するときに符号が混乱しがちだが，次のように直感的に確認できる．まず，前の流儀の式 (11.14) の計算を，問題 11.4 のように粗っぽく $[px - g(p)](x) = px - (xp - f(x)) = f(x)$ と書いてみれば，$[px - g(p)](x)$ が正しいとわかる．これと同様に今回の流儀を粗っぽく書けば，$[h(p) + px](x) = f(x) - xp + px = f(x)$ となるので，$[h(p) + px](x)$ が正しい逆ルジャンドル変換だとわかる．

11.2.4 多変数の凸関数を 1 個の変数についてルジャンドル変換する

多変数の凸関数 $f(x_1, x_2, x_3, \cdots)$ のルジャンドル変換は，単に 1 変数のルジャンドル変換の組み合わせとして捉えることができる．まず，1 つの変数 x_1 についてのルジャンドル変換を説明しよう．

見やすくするために，x_1 以外の変数 $x_2, x_3, \cdots$ をまとめて $\vec{y}$ と記す．多変数の凸関数 $f(x_1, \vec{y})$ を，その 1 つの変数 x_1 についてルジャンドル変換するには，残りの変数 $\vec{y}$ を固定しておいて，x_1 について 1 変数関数のルジャンドル変換を行えばよい．（$\vec{y}$ を 1 つの値に固定して計算し，また別の値に固定して計算し，…と続ければ，$\vec{y}$ 依存性もわかる[2)]）．だから，以下で出てくる式も，

2) 以下の例で見るように，実際の計算は $\vec{y}$ をパラメータとして扱うだけなので，一気に行

一見するとややこしいが，**$\vec{y}$ はどうせ固定されているから定数だと思ってしまえば，今までに出てきた表式と同じ内容にすぎない**．また，11.2.5 項の補足に述べるような理由で，多変数の場合は $g(p) = [xp - f(x)](p)$ の流儀よりも $h(p) = [f(x) - xp](p)$ の流儀の方が便利なので，後者を採用することにする．

具体的には次のようになる．関数 $f(x_1, \vec{y})$ は下に凸で，何回でも偏微分可能で，偏微分係数 $\dfrac{\partial f(x_1, \vec{y})}{\partial x_1}$ が強増加するとする（そうでない一般の場合は 11.4 節）．また，定義域は適宜処理されているとして，定義域にまつわる煩わしい問題は気にしないことにする．$\dfrac{\partial f(x_1, \vec{y})}{\partial x_1}$ の下限値を $p_{1\,\inf}(\vec{y})$，上限値を $p_{1\,\sup}(\vec{y})$ と記すと，$p_{1\,\inf}(\vec{y}) < p_1 < p_{1\,\sup}(\vec{y})$ の範囲内にある実数 p_1 を任意に持ってきたとき，

$$\frac{\partial f(x_1, \vec{y})}{\partial x_1} = p_1 \tag{11.22}$$

を満たすような x_1 は，$\dfrac{\partial f(x_1, \vec{y})}{\partial x_1}$ が連続な強増加関数であるから，1 点だけ必ずある．それを $x_1(p_1, \vec{y})$ と書くと，関数 $f(x_1, \vec{y})$ の x_1 についての**ルジャンドル変換**は次式で定義される：

$$h_1(p_1, \vec{y}) \equiv f(x_1(p_1, \vec{y}), \vec{y}) - x_1(p_1, \vec{y})p_1 \tag{11.23}$$

$$= f(x_1, \vec{y}) - x_1 p_1 \text{ at } x_1 \text{ such that } \frac{\partial f(x_1, \vec{y})}{\partial x_1} = p_1 \tag{11.24}$$

$$\equiv [f(x_1, \vec{y}) - x_1 p_1]\,(p_1, \vec{y}). \tag{11.25}$$

これは x_1 についてしかルジャンドル変換していないから，（$\vec{y}$ を定数と見なせる場合には）**1 変数のときの結果も計算法もすべて使える**．たとえば，f の x_1 についての凸性はひっくり返るから，h_1 は p_1 については上に凸になる．ただし，他の変数 $x_2, x_3, \cdots$ についてはルジャンドル変換していないから，f の凸性は引き継がれる（問題 11.5, 11.15 参照）．つまり，**$\boldsymbol{f(x_1, x_2, x_3, \cdots)}$ が下に凸であれば，$\boldsymbol{h_1(p_1, x_2, x_3, \cdots)}$ は $\boldsymbol{p_1}$ については上に凸で，$\boldsymbol{x_2}$，$\boldsymbol{x_3, \cdots}$ については下に凸になる**．また，**$\boldsymbol{h_1}$ を $\boldsymbol{p_1}$ について逆ルジャンドル変換すれば，元の関数 $\boldsymbol{f}$ が得られる**：

$$f(x_1, \vec{y}) = [h_1(p_1, \vec{y}) + p_1 x_1](x_1, \vec{y}). \tag{11.26}$$

したがって，**$\boldsymbol{h_1(p_1, \vec{y})}$ だけ与えられれば，元の関数 $\boldsymbol{f(x_1, \vec{y})}$ が再構築でき**

える．

る！　こうして，11.1 節の冒頭に述べた我々の目的は達成できた．それを次の問題で確かめてみよ．

問題 11.5　例 11.1 (p.222) の 2 種類の下に凸な関数 $f(x,y)$ について，(i) それぞれの x についてのルジャンドル変換 $h(p,x) = [f(x,y) - xp](p,y)$ を計算し，(ii) それらが p については上に凸で y については下に凸であることを確かめ，(iii) それらを逆ルジャンドル変換してそれぞれ元の $f(x,y)$ が得られることを確かめよ．

ここまでの結果は要するに，**注目する変数の組 $\boldsymbol{p_1, x_1}$ については 1 変数のときの $\boldsymbol{p, x}$ の組と同様のことが成立する**ということである．だから，微係数についても，1 変数のときの式 (11.11) に対応して，**$\boldsymbol{h_1}$ の $\boldsymbol{p_1}$ に関する微係数は，$\boldsymbol{x_1}$ を $(\boldsymbol{p_1}, \vec{\boldsymbol{y}})$ で表した関数 $\boldsymbol{x_1}(\boldsymbol{p_1}, \vec{\boldsymbol{y}})$ を与える**：

$$\frac{\partial}{\partial p_1} h_1(p_1, \vec{y}) = -x_1(p_1, \vec{y}). \tag{11.27}$$

これを左右の微係数が一致しない（特異性のある）場合にまで拡張したのが一般式 (11.71) である．

一方，ルジャンドル変換していない変数 $x_2, x_3, \cdots$ についての偏微分については，1 変数のときにはない話なので，ここではじめて考察することになる．たとえば式 (11.23) の $h_1(p_1, \vec{y})$ を x_2 で偏微分すれば（長々しくなるので 1 行目では引数を若干省略して書くと），

$$\begin{aligned}\frac{\partial h_1(p_1, x_2, x_3, \cdots)}{\partial x_2} &= \frac{\partial x_1(p_1, x_2, x_3, \cdots)}{\partial x_2}\frac{\partial f}{\partial x_1} + \frac{\partial f}{\partial x_2} - \frac{\partial x_1(p_1, x_2, x_3, \cdots)}{\partial x_2} p_1 \\ &= \left.\frac{\partial f(x_1, x_2, x_3, \cdots)}{\partial x_2}\right|_{x_1 = x_1(p_1, x_2, x_3, \cdots)}. \end{aligned} \tag{11.28}$$

最後の行は，元の関数の偏微分の引数 x_1 に $x_1(p_1, x_2, x_3, \cdots)$ を代入せよ，という意味である．その結果，右辺も $p_1, x_2, x_3, \cdots$ の関数として表せたことになる．つまり，**ルジャンドル変換していない変数についての $\boldsymbol{h_1}$ の偏微分は，元の関数の偏微分を $\boldsymbol{p_1, x_2, x_3, \cdots}$ の関数として表したものになる**．この結果は，$x_3, x_4, \cdots$ に関する偏微分についても同様であるので，まとめて次のように略記しよう：

$$\frac{\partial h_1(p_1, x_2, x_3, \cdots)}{\partial x_k} = \left[\frac{\partial f(x_1, x_2, x_3, \cdots)}{\partial x_k}\right](p_1, x_2, x_3, \cdots) \quad (k = 2, 3, \cdots). \tag{11.29}$$

以上の偏微分の結果を簡易的に導く仕方を下の問題に書いておくので参考にして欲しい．

なお，当然ながら，x_1 以外の変数，たとえば x_2 についてルジャンドル変換してもよい：

$$h_2(x_1, p_2, x_3, \cdots) \equiv [f(x_1, x_2, x_3, \cdots) - x_2 p_2](x_1, p_2, x_3, \cdots). \tag{11.30}$$

これを p_2 について逆ルジャンドル変換すれば f が得られる：

$$f(x_1, x_2, x_3, \cdots) = [h_2(x_1, p_2, x_3, \cdots) + p_2 x_2](x_1, x_2, x_3, \cdots). \tag{11.31}$$

その他の性質も，x_1 のときと同様である．

問題 11.6　以上の偏微分の結果を次のようにして導いている教科書をよく見かける．しかし，この簡略的な計算では意味がわかりにくいと思うので，本書の計算と対応させて意味を理解せよ（いったん理解すれば，あとはこのような計算で済ませられる！）：$\dfrac{\partial f}{\partial x_k} = p_k$ と記すと，

$$\begin{aligned} dh_1 &= d(f - x_1 p_1) = df - (dx_1)p_1 - x_1 dp_1 \\ &= p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + p_3 dx_3 + \cdots - p_1 dx_1 - x_1 dp_1 \\ &= -x_1 dp_1 + p_2 dx_2 + p_3 dx_3 + \cdots . \end{aligned} \tag{11.32}$$

この式の両辺を，$dx_2 = dx_3 = \cdots = 0$ とおいて dp_1 で割り算すれば $\dfrac{\partial h_1}{\partial p_1} = -x_1$ が得られ，$dp_1 = dx_3 = \cdots = 0$ とおいて dx_2 で割り算すれば $\dfrac{\partial h_1}{\partial x_2} = p_2$ が得られる．

11.2.5　多変数の凸関数を複数個の変数についてルジャンドル変換する

最後に，$f(x_1, x_2, x_3, \cdots)$ を 2 つの変数についてルジャンドル変換したものを考えよう．たとえば，x_1 についてルジャンドル変換して得られた $h_1(p_1, x_2, x_3, \cdots)$ を，さらに x_2 についてルジャンドル変換した

$$h_{12}(p_1, p_2, x_3, \cdots) \equiv [h_1(p_1, x_2, x_3, \cdots) - x_2 p_2](p_1, p_2, x_3, \cdots) \tag{11.33}$$

がその一例である．これに式 (11.25) を代入すれば，

$$
\begin{aligned}
&h_{12}(p_1, p_2, x_3, \cdots) \\
&\quad \equiv \Big[\left[f(x_1, x_2, x_3, \cdots) - x_1 p_1\right](p_1, x_2, x_3, \cdots) - x_2 p_2\Big](p_1, p_2, x_3, \cdots) \\
&\quad \equiv \left[f(x_1, x_2, x_3, \cdots) - x_1 p_1 - x_2 p_2\right](p_1, p_2, x_3, \cdots).
\end{aligned} \tag{11.34}
$$

3行目の意味は「2行目をこのように略記する」ということである．この3行目の書き方では，h_{12} と h_{21} の区別が付かないが，問題 11.17 (p.251) で示すように実は $h_{12} = h_{21}$ であるから，構わない．

前項で議論した h_1 と同様に，**変換した変数については凸性がひっくり返り，残りの変数については凸性が保持される**ことに注意しよう．すなわち，$f(x_1, x_2, x_3, \cdots)$ が下に凸であれば，$h_{12}(p_1, p_2, x_3, \cdots)$ は p_1, p_2 については上に凸で，$x_3, \cdots$ については下に凸になる．

こうして得られた h_{12} を p_2 について逆ルジャンドル変換すれば $h_1(p_1, x_2, x_3, \cdots)$ が得られ，さらにそれを p_1 について逆ルジャンドル変換すれば $f(x_1, x_2, x_3, \cdots)$ が得られる．簡単に書けば，

$$
f(x_1, x_2, x_3, \cdots) = \left[h_{12}(p_1, p_2, x_3, \cdots) + p_1 x_1 + p_2 x_2\right](x_1, x_2, x_3, \cdots) \tag{11.35}
$$

が逆ルジャンドル変換である．

同様に，m 個の変数 $x_1, x_2, \cdots, x_m$ についてルジャンドル変換することもできる：

$$
\begin{aligned}
&h_{12\cdots m}(p_1, \cdots, p_m, x_{m+1}, \cdots) \\
&\quad \equiv \left[f(x_1, x_2, \cdots) - \sum_{k=1}^{m} x_k p_k\right](p_1, \cdots, p_m, x_{m+1}, \cdots)
\end{aligned} \tag{11.36}
$$

これも，変換した変数については凸性がひっくり返り，残りの変数については凸性が保持される．逆ルジャンドル変換は，

$$
\begin{aligned}
&f(x_1, x_2, x_3, \cdots) \\
&\quad = \left[h_{12\cdots m}(p_1, \cdots, p_m, x_{m+1}, \cdots) + \sum_{k=1}^{m} p_k x_k\right](x_1, x_2, x_3, \cdots)
\end{aligned} \tag{11.37}
$$

である．特に，$f(x_1, \cdots, x_n)$ のすべての変数 $x_1, \cdots, x_n$ についてルジャンドル変換して得られる

$$h_{12\cdots n}(p_1,\cdots,p_n) \equiv \left[f(x_1,\cdots,x_n) - \sum_{k=1}^{n} x_k p_k \right](p_1,\cdots,p_n) \quad (11.38)$$

を，$f(x_1,\cdots,x_n)$ の**完全ルジャンドル変換**と呼ぶ．これに対して，m $(< n)$ 個の変数についてルジャンドル変換したものを**部分ルジャンドル変換**とも呼ぶ．

$h_{12\cdots m}$ の微係数については，h_1 のときと同様の理由で，次のようになる：

$$\frac{\partial}{\partial p_k} h_{12\cdots m}(p_1,\cdots,p_m,x_{m+1},\cdots)$$
$$= -x_k(p_1,\cdots,p_m,x_{m+1},\cdots) \quad \text{for } k \le m, \quad (11.39)$$
$$\frac{\partial}{\partial x_k} h_{12\cdots m}(p_1,\cdots,p_m,x_{m+1},\cdots)$$
$$= \left[\frac{\partial f(x_1,x_2,\cdots)}{\partial x_k} \right](p_1,\cdots,p_m,x_{m+1},\cdots) \quad \text{for } k \ge m+1. \quad (11.40)$$

ここで，式 (11.40) の右辺は，$\dfrac{\partial f(x_1,x_2,\cdots)}{\partial x_k}$ を $p_1,\cdots,p_m,x_{m+1},\cdots$ で表す，という意味である．

このような多変数のルジャンドル変換は，次章以降にたくさん出てくるので，それらの具体例を見れば理解が深まるであろう．

♠ 補足：$[xp - f]$ の流儀による多変数のルジャンドル変換

$g(p) = [xp - f(x)](p)$ の流儀で多変数のルジャンドル変換をするとどうなるか試してみよう．まず，$f(x_1,x_2,x_3,\cdots)$ を x_1 についてルジャンドル変換すると，

$$g_1(p_1,x_2,x_3,\cdots) = [x_1p_1 - f(x_1,x_2,x_3,\cdots)](p_1,x_2,x_3,\cdots). \quad (11.41)$$

f が下に凸なら，g_1 は p_1 については同じく下に凸だが $x_2,x_3,\cdots$ についてはひっくり返って上に凸になる．さらに x_2 についてルジャンドル変換すれば，

$$g_{12}(p_1,p_2,x_3,\cdots) \equiv [x_2p_2 - g_1(p_1,x_2,x_3,\cdots)](p_1,p_2,x_3,\cdots). \quad (11.42)$$
$$\equiv [x_1p_1 - x_2p_2 + f(x_1,x_2,x_3,\cdots)](p_1,p_2,x_3,\cdots). \quad (11.43)$$

これを見ると，x_1p_1 と x_2p_2 とで符号が逆になっている．さらに，式 (11.41) と比べると，f の前の符号が逆になっている．このため，凸性はややこしくな

る：f が下に凸なら，g_{12} は $p_1, x_3, \cdots$ については下に凸だが，p_2 については上に凸になる．このように，**この流儀のルジャンドル変換で多変数の場合を扱うと，$x_k p_k$ や f の前の符号とか，凸性がややこしくなる**[3)]．しかし，ルジャンドル変換の仕組みを理解するには，11.3.2 項で行うように，まずこの流儀のルジャンドル変換の 1 変数の場合から理解するのがわかりやすいと思う．

11.3 ♠1 変数の凸関数のルジャンドル変換——一般の場合

前節で，元の関数 f にもルジャンドル変換 g や h にも，何の特異性も生じない場合を説明した．この章の残りの節では，そうでない一般の場合を説明する．これは熱力学では，相転移が起こる系の場合である．

11.3.1 ♠ 凸関数の左右の微係数のグラフ

下準備として，1 変数の凸関数の，左右の微係数のグラフがどんな様子になるかを考察する．$f(x)$ を下に凸な関数とする．すると，数学の定理 4.1 (p.87) を下に凸な関数に翻訳したものより，左右の微分係数 $f'(x \pm 0)$ は常に存在し，$f'(x-0) \le f'(x+0)$ を満たしつつ増加する（すなわち，強増加するか一定値にとどまる）．したがって，そのグラフ $p = f'(x \pm 0)$ は右肩上がりになる．

たとえば，$f(x)$ が次のような下に凸な関数である場合を考えよう：

$$f(x) = \begin{cases} (x^3 + x)/4 & (0 < x < 1), \\ x - 1/2 & (1 \le x < 2), \\ x^2/2 - x + 3/2 & (2 \le x < 3), \\ x^2/2 - 3/2 & (3 \le x). \end{cases} \tag{11.45}$$

この関数のグラフ $y = f(x)$ は図 11.1(a) のようになる．下に凸であることも，数学の定理 4.1 で述べた諸性質も，一目瞭然だろう．一方，左右の微係数 $f'(x \pm 0)$ を計算すると，$x = 3$ においてだけ $f'(x-0)$ と $f'(x+0)$ の値が異なり，

---

3)　これを回避するには，$f \to g_1 \to g_{12}$ と順繰りに作っていくのをやめて，いきなり

$$g_{12}(p_1, p_2, x_3, \cdots) \equiv [x_1 p_1 + x_2 p_2 - f(x_1, x_2, x_3, \cdots)]\,(p_1, p_2, x_3, \cdots) \tag{11.44}$$

と定義すればよいのだが，それだと式 (11.41) は成り立つのに式 (11.42) が成り立たなくなり，やはり不便である．

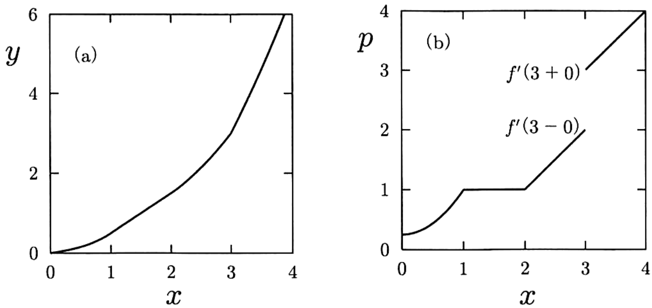


図 11.1 (a) 式 (11.45) で与えられる下に凸な関数 $f(x)$ のグラフ $y = f(x)$．$1 \le x < 2$ では傾き 1 の直線である．また，$x = 3$ においてカクンと（微分不可能に）曲がっている．(b) その左右の微係数のグラフ $p = f'(x \pm 0)$．$x = 3$ 以外では，$f'(x-0) = f'(x+0)$ なので $f'(x-0)$ と $f'(x+0)$ のグラフは重なっている．一方 $x = 3$ では，$f'(3-0)$ は下端で $f'(3+0)$ は上端である．

$$f'(x \pm 0) = \begin{cases} (3x^2+1)/4 & (0 < x < 1), \\ 1 & (1 \le x < 2), \\ x - 1 & (2 \le x < 3), \\ 2,\ 3 & (x = 3, \text{複号同順}), \\ x & (3 < x) \end{cases} \tag{11.46}$$

となる．したがって，$p = f'(x \pm 0)$ のグラフは図 11.1(b) のようになる．数学の定理 4.1（を下に凸な関数に翻訳した）どおりに，$f'(x-0)$, $f'(x+0)$ はそれぞれ増加関数で，$f'(x-0) \le f'(x+0)$ であり，$x = 3$ 以外では $f(x)$ は 1 階微分可能（すなわち $f'(x-0) = f'(x+0)$）であることが見て取れる．その一方で，次のような特異性を持っていることもわかる：

- $x = 3$ では，$2 = f'(3-0) < f'(3+0) = 3$ であるので $f(x)$ は微分不可能であり，$f'(x \pm 0)$ のグラフはジャンプする．
- このため，$2 < p < 3$ の範囲の p に対しては，$p = f'(x \pm 0)$ を満たす x はない．
- $1 \le x \le 2$ では，$f'(x-0) = f'(x+0) = f'(x) = 1 =$ 一定なので，$p = f'(x \pm 0)$ を満たす x の値は無数にあり，一意的には決まらない（こ

れは，x の関数としては何ら特異的ではないが，後述のように，ルジャンドル変換に特異性を与える）．

- $f(x)$ の 2 階微分 $f''(x)$ は，$x = 1, 2, 3$ では存在しない．

後述のように，**このような特異性のある関数が，相転移のある熱力学系では主要な役割を演ずる**のである．

問題 11.7 式 (11.45) だけを見て，図 11.1(b) を自分で描け．

11.3.2 ♠ ルジャンドル変換は面積の引き算

これからやりたいことは，凸関数 $f(x)$ から p の適当な関数 $g(p)$ を構築し，「逆に $g(p)$ だけ知っていれば $f(x)$ が再構築できる」とすることである．

しばらくは，$f(x)$ が，式 (11.45) の場合のように，定義域が $x > 0$ でかつ $\lim_{x\to+0} f(x) = 0$ である場合を考察する（一般の場合は 11.3.6 項で述べる）．すると単純に

$$f(x) = \int_0^x f'(x' \pm 0) dx' \tag{11.47}$$

となる．被積分関数の $f'(x \pm 0)$ は，$\pm$ のどちらをとっても積分値は変わらない．なぜなら，数学の定理 4.1 (p.87) より，$f'(x+0) \neq f'(x-0)$ となるのはたかだか可算個の点においてだけだから，積分値に差は出ないからである．

上式は，$f(x)$ が図 11.2 の塗りつぶした部分の面積であると言っている．つまり，x の値が 1 つ与えられたとき，その x のところに引いた垂線と $p = f'(x \pm 0)$ のグラフで囲まれた部分の面積が $f(x)$ である．したがって，我々の目標を面積で表現すれば，p の適当な関数 $g(p)$ を構築して，$g(p)$ だけ知っていれば任意の x に対する黒い部分の面積が求められるようにすることである．

それには次のようにすればよい．p の値が 1 つ与えられたとき，図 11.2 の点線のように，$p = f'(x \pm 0)$ のグラフに水平線を引く．水平線とグラフが交わった点 x から x 軸に垂線を降ろす．そうすると，図のように，原点と点 (x, p) を対角とする長方形ができる．その長方形の（黒く塗りつぶした部分を除いた）白い部分の面積を $g(p)$ の値にする．このように定義された関数 $g(p)$ を知っていさえすれば，長方形の面積と $g(p)$ の値を引き算することにより，黒い部分の面積である $f(x)$ がただちにわかる！

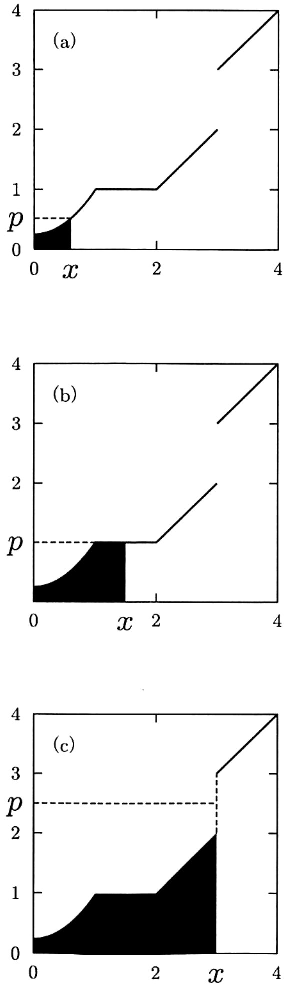


図 11.2 $p = f'(x \pm 0)$ のグラフである図 11.1(b) を用いて，ルジャンドル変換を説明した図．原点と点 (x, p) を対角とする長方形を考えると，$f(x)$ は黒い部分の面積，$g(p)$ は長方形の残りの白い部分の面積である．

このアイデアが実際にうまくいくことを，図 11.2 で具体的に見てみよう．$g(p)$ から $f(x)$ を再構築できることは 11.3.3 項で見ることにして，ここではまず，p の関数 $g(p)$ が一意的に定まることを見る：

(i) $f(x)$ は区間 $0 < x < +\infty$ で定義されているが，図 11.1 と式 (11.46) からわかるように，$1/4 < f'(x \pm 0) < +\infty$ である．したがって，$g(p)$ の引数 p の変域は，$1/4 < p < +\infty$ の範囲を考えればよい．

(ii) $1/4 < p < 1$ では，図の (a) のように，この範囲の任意の p を与えれば x も長方形も一意的に定まる．したがって，白い部分の面積である $g(p)$ の値も一意的に定まる．

(iii) $p = 1$ では，図の (b) のように，**x も長方形も一意的には定まらないのだが，白い部分の面積は一意的に定まる**．つまり，この場合も $g(p)$ の値は一意的に定まる．

(iv) $1 < p < 2$ では，(i) と同様なので，$g(p)$ の値が一意的に定まる．

(v) $2 < p < 3$ では，$p = f'(x \pm 0)$ を満たす x はないので，このままでは長方形は作れない．そこで，このような場合には，図の (c) のように，**ジャンプしている部分をつないだ点線と水平線が交わったところを長方形の角にすること**にする（すぐ下で与える式 (11.48) にように書けば，この操作は式の中に自動的に取り込まれる）．そうすれば，x も長方形も一意的に定まり，白い部分の面積である $g(p)$ の値も一意的に定まる．

(vi) $p > 3$ では，(i) と同様なので，$g(p)$ の値が一意的に定まる．

このように，$1/4 < p < +\infty$，すなわち **$f'(x \pm 0)$ の下限と上限の間のすべての p に対して，関数 $g(p)$ が一意的に定義できている**．$f(x)$ が特異性を持つのにこのようにうまくいったのは，$f(x)$ が凸関数であるために，$f'(x \pm 0)$ が増加関数になっているからである．このように定義された $g(p)$ を，$f(x)$ の「ルジャンドル変換」と呼ぶ：

数学的定義：開区間 I で下に凸な関数 $f(x)$ が与えられたとする．$f'(x \pm 0)$ の下限値を $p_{\rm inf}$，上限値を $p_{\rm sup}$ と記すと[4)]，$p_{\rm inf} < p < p_{\rm sup}$ の範囲の任意の p について

4) $f'(x \pm 0)$ は増加関数なので，$p_{\rm sup}$ は x を I の上端に下から近づけていったときの $f'(x - 0)$ の極限値に等しい（$f'(x + 0)$ の方は $x + 0$ が I の外に出てしまう）．同様に，$p_{\rm inf}$ は x を I の下端に上から近づけていったときの $f'(x + 0)$ の極限値に等しい．

$$g(p) \equiv xp - f(x) \text{ at } x \text{ such that } f'(x-0) \le p \le f'(x+0) \qquad (11.48)$$

のように定義した関数 $g(p)$ を，$f(x)$ の**ルジャンドル変換**と呼び，$f(x)$ から $g(p)$ を構築することを，$f(x)$ を**ルジャンドル変換する**と言う．

ここで at 以下は，「$f'(x-0) \le p \le f'(x+0)$ を満たすような x の値を（一意的でなければどれでもいいから）入れなさい」という意味である．具体的には，

- もしも $f'(x-0) \le p \le f'(x+0)$ を満たす x において $f(x)$ が微分可能であれば，$f'(x-0) = f'(x+0) = f'(x)$ なので，式 (11.48) は次のような簡単な内容である：

$$g(p) \equiv xp - f(x) \text{ at } x \text{ such that } f'(x) = p. \qquad (11.49)$$

  ここで at 以下は，「$f'(x) = p$ を満たすような x の値を（一意的でなければどれでもいいから）入れなさい」という意味である．これは，上記の (ii) のケースのように，$f'(x) = p$ を満たす x の値が一意的には定まらない場合でも通用する定義になっている．

- 特に，上記の (i), (iii) のケースのように，$f'(x) = p$ を満たすような x において $f'(x)$ が強増加している場合には，p から x の値が一意的に求まるので，その値を $x(p)$ と書けば，式 (11.49) はさらに簡単な式 (11.6) に帰着する．

- 上記の (iv) のケースのように，もしも $f'(x-0) \le p \le f'(x+0)$ を満たす x において $f(x)$ が微分不可能であれば，その x の値を代入すればいいので，やはり式 (11.48) で $g(p)$ がきちんと定義されている．つまり，$\boldsymbol{p = f'(x \pm 0)}$ **を満たす** $\boldsymbol{x}$ **が存在しないような** $\boldsymbol{f'(x-0) < p < f'(x+0)}$ **の範囲の** $\boldsymbol{p}$ **に対しても，**$\boldsymbol{g(p)}$ **がきちんと定義されている．**

このように，$f'(x \pm 0)$ の下限値と上限値の間のすべての実数について，$g(p)$ は式 (11.48) できちんと定義できている．以下では，11.2 節と同様に，$f(x)$ のルジャンドル変換 $g(p)$ を $g(p) = [xp - f(x)](p)$ と略記することにする．この $[\cdots]$ の意味は，「$[\cdots]$ 内の量を，定められた仕方で p の関数として表す」ということであり，その具体的な内容はもちろん式 (11.48) であるが，式

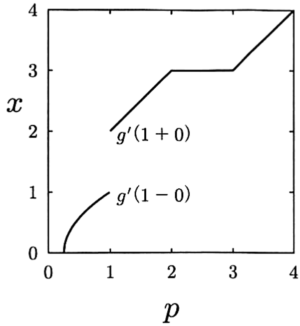


図 11.3　微係数 $f'(x \pm 0)$ のグラフが図 11.1(b) のようになる $f(x)$ のルジャンドル変換 $g(p)$ の，微係数のグラフ $x = g'(p \pm 0)$．$p = 1$ 以外の点では，$g'(p-0) = g'(p+0)$ であり，$g'(p-0)$ と $g'(p+0)$ のグラフは重なっている．一方 $p = 1$ では，$g'(1-0)$ は下端で $g'(1+0)$ は上端である．

(11.7) が使えるところではそれを用いてよい．

なお，一番簡単な式 (11.7) が，ほとんどの物理の教科書に書かれているルジャンドル変換の定義式である．しかしそれでは，熱力学で最も重要な，$f(x)$ に特異性がある場合（15 章参照）が扱えないので，やはりきちんとした定義式 (11.48) を知らないとまずいと思う．

11.3.3　♠ ルジャンドル変換の性質

$f(x)$ のルジャンドル変換 $g(p)$ は，図 11.2 の白い部分の面積であった．この図を，p 軸が下になるように寝かせて眺めて欲しい．すると，白い部分の面積が $g(p)$ なのだから，その微係数 $g'(p \pm 0)$ のグラフは，寝かせたグラフそのもの（実線の部分）であることがわかる．すなわち，$x = g'(p \pm 0)$ のグラフは，$p = f'(x \pm 0)$ のグラフである図 11.1(b) を寝かせたものになる．見やすいように，これを p 軸の正の側が右側になるように裏返すと，図 11.3 のようになる．

この図を見ると，図 11.1(b) を寝かせたものとは少しだけ違っている．すなわち，図 11.1(b) で水平線だったところが値がジャンプするようになり，図 11.1(b) で値がジャンプしていたところが水平線になっている．こうなる理由は図 11.2 の白い部分の面積を微分することを考えれば明らかだろうが，重要なので定理として述べておこう（次節の計算法の (ii) も参照せよ）：

数学の定理 11.4 凸関数 $f(x)$ の左右の微係数が一致しない点は，$f(x)$ をルジャンドル変換した関数 $g(p)$ が直線になる領域に対応し，$f(x)$ が直線になる領域は，$g(p)$ の左右の微係数が一致しない点に対応する．

もう1つ注目して欲しいのは，図 11.3 のグラフも右肩上がりになっていることである．（図 11.1(b) を寝かせて裏返したものだからこれは当然である．）したがって，数学の定理 4.2 (p.88) を下に凸な関数に翻訳したものより，$g(p)$ は下に凸な関数になることがわかる．すなわち，**ルジャンドル変換は凸性を保持する**という，数学の定理 11.2 (p.226) が一般に成り立つ．したがって，凸関数に関する様々な定理が $g(p)$ にも適用できる．たとえば，数学の定理 4.1 (p.87) より $\boldsymbol{g(p)}$ **は連続**である．

また，$x = g'(p \pm 0)$ のグラフは，$p = f'(x \pm 0)$ のグラフを寝かせたものであったから，数学の定理 11.1 (p.225) も言える．これは $g(p)$ の振舞いを予想するのに便利である．たとえば，$f'(x)$ が定数になる領域で $g'(p)$ がジャンプするのは，$f''(x) \to 0$ で $g''(p) \to \infty$ となるからだとも解釈できる．

さて，$g(p)$ をルジャンドル変換したらどうなるか？　つまり，$[px-g(p)](x)$ は x のどんな関数になるか？　それを見るには，$f(x)$ をルジャンドル変換するときに $f'(x)$ のグラフ（図 11.2）について行ったのと同様の作図を，$g'(p)$ のグラフ（図 11.3）について行えばよい．すなわち，x の値が与えられたとき，水平線を引いて長方形を作る．すると，グラフの下の面積が $g(p)$ で，残りの部分の面積が $g(p)$ のルジャンドル変換である．ところが，この残りの部分の面積は，図 11.2 の黒く塗った部分に等しい．つまり $f(x)$ である！　こうして，

$$f(x) = [px - g(p)](x) \tag{11.50}$$

ということがわかった．言うまでもなくこの式の意味は，式 (11.8) と同様に，

$$f(x) = px - g(p) \text{ at } p \text{ such that } g'(p-0) \le x \le g'(p+0) \tag{11.51}$$

という意味であり，式 (11.48) と同様に，$g(p)$ が微分可能でない点でも有効である．すなわち，**微分不可能な点も含めて $\boldsymbol{f(x)}$ が完全に回復できた！**　また，グラフから明らかに定義域も回復できている（詳しくは下の補足）．ゆえに，数学の定理 11.3 (p.226) が一般の場合でも成り立つ．

♠♠ **補足**：ルジャンドル変換で本当に定義域も回復できるのか？

数学の定理 11.3 において，元の関数の定義域も回復できるかどうかは，若干の注意が要る．たとえば，$(0,1)$ で定義された凸関数 $f(x)$ が，$f(1-0) = f'(1-0) = 0$ であったとする．$f(x)$ を，$f(x) = 0$ for $x \in [1,2)$ のように延長した関数を $\bar{f}(x)$ とすると，その定義域は $(0,2)$ である．このとき，$\bar{f}(x)$ のルジャンドル変換は $f(x)$ のルジャンドル変換 $g(p)$ と（定義域も含めて）一致してしまう．このため，$g(p)$ だけ与えられても，元の関数が $(0,1)$ で定義された $f(x)$ なのか $(0,2)$ で定義された $\bar{f}(x)$ なのかわからない．このように，$f(x)$ の定義域の端で $f'(x \pm 0)$ が 0 になる場合には，$f(x)$ を定数関数で延長する任意性がある．幸い，物理学の問題では大抵の場合，物理的考察からそのような延長は物理的に無意味であることがわかる．

11.3.4 ♠ 実際的な計算法

先に進む前に，特異性を持つ凸関数 $f(x)$ が与えられたときに，そのルジャンドル変換 $g(p)$ を計算する実際的な方法を紹介しよう．

(i) まず，$f(x)$ が微分可能で，$f'(x)$ が強増加する領域たちを探す（図 11.1 (b) で言えば，$0 < x < 1$, $2 < x < 3$, $3 < x$ の 3 つの領域であり，これらはそれぞれ $1/4 < p < 1$, $1 < p < 2$, $3 < p$ に対応する）．見つけた領域のそれぞれの内部では式 (11.7) が使えるので，それで $g(p)$ を計算する．

(ii) 次に，$f(x)$ が微分不可能な点たちを探す．そのような点の数は，数学の定理 4.1 (p.87) よりたかだか可算個しかないが，熱力学ではほんの数個しかないのが普通である（図 11.1(b) で言えば，$x = 3$ という点であり，これは $2 < p < 3$ に対応する）．それぞれの点（x_* とする）は，$f'(x_* - 0) < p < f'(x_* + 0)$ の範囲の p に対する $g(p)$ を与えるが，この範囲のどの p に対しても x_* は同じだから，式 (11.48) より $g(p)$ は

$$g(p) = x_* p - f(x_*) \tag{11.52}$$

という直線になる．

(iii) 以上により $g(p)$ はたかだか可算個の点を除いて求まっているので，それらの点において $g(p)$ が連続になるようにつなぐ（単にその点の左右における $g(p)$ の値と同じ値を与えればよい）．

なぜこれでよいかと言うと，まだ $g(p)$ を計算していない p の値は，(i), (ii) で計算した p の領域の端と，$f(x)$ が微分可能で $f'(x)$ が一定値をとる領域に対応する p である．ところが，これらはどれも点になってしまう（図 11.1(b) で言えば $p = 1, 2, 3$）ので，それぞれの点（p_* としよう）の左右の領域における $g(p)$ の値は (i), (ii) によりすでに計算済みである．ところが，数学の定理 11.2 (p.226) の下で述べたように $g(p)$ は連続であるから，$p = p_*$ で $g(p)$ が連続になるようにつなぐだけで正しい $g(p)$ を得る．すなわち，(i), (ii) により求めた $g(p)$ は $g(p_* - 0) = g(p_* + 0)$ を満たすはずなので，$g(p_*)$ の値は $g(p_*) = g(p_* \pm 0)$ にとればよい．わざわざ式 (11.49) 等を用いて $g(p_*)$ を計算する必要は（計算チェックの目的以外には）ない．

こうして，式 (11.48) よりも簡単な式 (11.7) と (11.52) だけを用いて，$g(p)$ が計算できる．

例 11.4 式 (11.45) で与えられる関数 $f(x)$ のルジャンドル変換 $g(p)$ を求めよう．まず，図 11.1(b) からわかるように，上記の方法の (i) に相当するのは $1/4 < p < 1$, $1 < p < 2$, $3 < p$ である．式 (11.7) の $x(p)$ は式 (11.46) から容易に求まる．たとえば最初の区間 $1/4 < p < 1$ では，$x(p) = [(4p-1)/3]^{1/2}$ と求まるので，それを式 (11.7) に代入すれば，

$$
\begin{aligned}
g(p) &= \left(\frac{4p-1}{3}\right)^{1/2} p - \frac{1}{4}\left(\frac{4p-1}{3}\right)^{1/2}\left(\frac{4p-1}{3} + 1\right) \\
&= \frac{1}{2}\left(\frac{4p-1}{3}\right)^{3/2} \quad (1/4 < p < 1). \qquad (11.53)
\end{aligned}
$$

同様にして，

$$
\begin{aligned}
g(p) &= (p+1)p - \left(\frac{(p+1)^2}{2} - (p+1) + \frac{3}{2}\right) \\
&= \frac{p^2 + 2p - 2}{2} \quad (1 < p < 2), \qquad (11.54)
\end{aligned}
$$

$$
g(p) = p^2 - \left(\frac{p^2}{2} - \frac{3}{2}\right) = \frac{p^2}{2} + \frac{3}{2} \quad (3 < p). \qquad (11.55)
$$

一方，上記の方法の (ii) に相当するのは $2 < p < 3$ で，$x_* = 3$ であるから，式 (11.52) に代入して，

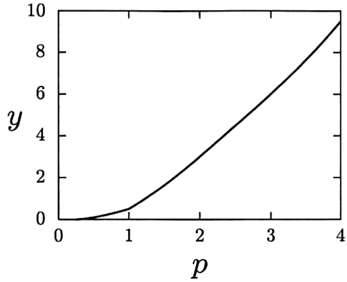


図 11.4 式 (11.45) で与えられる関数 $f(x)$ のルジャンドル変換 $g(p)$ のグラフ $y = g(p)$. $p = 1$ においてカクンと（微分不可能に）曲がっている．また，$2 \leq p < 3$ では傾き 3 の直線である．

$$g(p) = 3p - 3 \quad (2 < p < 3). \tag{11.56}$$

これらを単に連続につなげるのが上記の (iii) の操作で，それは単に，それぞれの区間の端に次のように等号を加えるだけでよい[5)]：

$$g(p) = \begin{cases} \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{4p-1}{3}\right)^{3/2} & (1/4 < p < 1), \\ \dfrac{p^2+2p-2}{2} & (1 \leq p < 2), \\ 3p - 3 & (2 \leq p < 3), \\ \dfrac{p^2}{2} + \dfrac{3}{2} & (3 \leq p). \end{cases} \tag{11.57}$$

これをみると，たしかに，(i), (ii) では計算していない点 $p = 1, 2, 3$ においても連続になっている．この関数のグラフ $y = g(p)$ をプロットすると，図 11.4 のように下に凸になっている．特に，数学の定理 11.4 (p.241) が言うように，図 11.1(a) のグラフが直線になっている部分に対応する $p = 1$ においてはカクンと（微分不可能に）曲がっていることに注目して欲しい．■

問題 11.8 式 (11.57) を自分で導出し，$g(p)$ の微係数 $g'(p \pm 0)$ の表式を求め，そのグラフが図 11.3 のようになることを確かめよ．さらに，$g(p)$ をルジャンドル変換して，元の $f(x)$ が得られることを確かめよ．

---

5) ここでは各区間の左側の不等号に等号を加えたが，$g(p)$ は連続なのだから，右側の不等号に等号を加えても同じである．

問題 11.9 次の関数 $f(x)$ について以下の問いに答えよ．

$$f(x) = \begin{cases} x + \dfrac{x^2}{2} + \dfrac{1}{2} & (0 < x \leq 1), \\ 2x & (1 < x \leq 2), \\ \dfrac{x^2}{2} + 2 & (2 < x). \end{cases} \tag{11.58}$$

(i) $f(x)$ が下に凸であることを示せ．ヒント：数学の定理 4.2 (p.88) を下に凸な場合に翻訳したものを使うと楽．

(ii) $f(x)$ のルジャンドル変換 $g(p)$ を求めよ．

(iii) $g(p)$ が微分不可能になっている点はどこか？ それは $f(x)$ のどの部分に対応するか？

(iv) $g(p)$ が下に凸であることを示せ．

(v) $g(p)$ をルジャンドル変換して，元の $f(x)$ が得られることを確かめよ．

11.3.5 ♠$g(p)$ の微係数の意味

ところで，$g(p)$ の微係数 $g'(p \pm 0)$ は何を与えるのか？ それは，図 11.1(b) と図 11.3 を見比べればよくわかる：

(i) p の値が，$g(p)$ が微分可能（すなわち $g'(p-0) = g'(p+0) = g'(p)$）で $g'(p)$ が強増加するような区間にあるときには，$f(x)$ も微分可能で，それぞれの p の値ごとに $f'(x) = p$ を満たす x の値 $x(p)$ が一意的に定まり，それは $g'(p)$ に等しい．つまり，11.2 節の結果である式 (11.11) に帰着する．

(ii) p の値が，$g(p)$ が微分可能で $g'(p) =$ 一定 (その値を x_* と書くことにする）と，傾き x_* の直線になるような区間にあるときには，この区間の下端の p の値が $f'(x_* - 0)$ で，上端の p の値が $f'(x_* + 0)$ になる．この区間の内点の p に対しては，$f'(x_* - 0) < p < f'(x_* + 0)$ となる．したがって，式 (11.11) に似せた書き方をすれば，

$$g'(p) = \Big[f'(x-0) \le p \le f'(x+0) \text{ を満たす唯一の } x \Big] \quad \text{when } g'(p) = \text{一定}. \tag{11.59}$$

(iii) $g(p)$ にはしばしば，図 11.3 における点 $p=1$ のように微分可能でない（すなわち $g'(p-0) < g'(p+0)$ となる）点がある．そのような点（p_* としよう）については，$f'(x) = p_*$ を満たす x の値は 1 つではなく，$g'(p_* - 0) \le x \le g'(p_* + 0)$ の範囲のすべての x が満たす．つまり，

$$g'(p-0) \le \Big[f'(x) = p \text{ を満たすあらゆる } x \Big] \le g'(p+0) \quad \text{when } g'(p-0) < g'(p+0). \tag{11.60}$$

そこで，次のように書けば，この 3 つのケースをすべて含むような一般の公式になる：

数学の定理 11.5　下に凸な関数 $f(x)$ とそのルジャンドル変換 $g(p)$ の微係数について，次の不等式が成立する：

$$g'(p-0) \le \Big[f'(x-0) \le p \le f'(x+0) \text{ を満たす } x \Big] \le g'(p+0). \tag{11.61}$$

つまり，**$g'(p \pm 0)$ は $f'(x-0) \le p \le f'(x+0)$ を満たす x の範囲を規定しているのである**．しかし，いつもこのような正確な言い方をするのは面倒なので，とりあえずはわかりやすい $g'(p) = x(p)$ を頭に入れておいて，必要に応じて上記の定理を思い出すか，あるいは図 11.1(b) と図 11.3 を見て考え直すとよい．

問題 11.10　この項の議論の内容を，図 11.1(b) と図 11.3 だけを見て，自分のスタイルでくりかえせ．

問題 11.11　問題 11.9 (p.245) の例について，上記の定理が成立していることを確かめよ．

11.3.6 ♠ 結果の一般性など

ここまでは，$f(x)$ の定義域が $x > 0$ で $\lim_{x\to+0} f(x) = 0$ であるとして説明した．しかし，**そうでない場合でも，この章の数学の定理は成立する**．これは，何の特異性もない場合には，これらを仮定してない 11.2.2 項の議論が使えるので当然であるが，一般の凸関数の場合にもうまくいく理由は，「面積」の引き算がたとえ「面積」が負になっても有効であることと，グラフを平行移動しても結論が変わらないからである（証明したい人は，問題 11.13）．

問題 11.12 式 (11.45) や (11.58) の定義域を適当に拡大して適当に平行移動したものをルジャンドル変換して，この章の数学の定理が成り立つことを確認せよ．

問題 11.13 ♠♠ 凸関数 $f(x)$ の定義域が $x > x_0 \neq 0$ であっても，$\lim_{x\to+0} f(x) \neq 0$ であっても，式 (11.48) でルジャンドル変換を定義すれば，式 (11.51) がそのまま成り立つことを示せ．

また，ここまでは $f(x)$ は下に凸としたが，上に凸な場合でも同様である．ただし，下に凸なら $f'(x-0) \leq f'(x+0)$ であったのが，上に凸だと $f'(x-0) \geq f'(x+0)$ になるので，ルジャンドル変換の定義式 (11.48) は，such that 以下の不等式の左右を入れ替える：

$$g(p) \equiv xp - f(x) \text{ at } x \text{ such that } f'(x+0) \leq p \leq f'(x-0). \quad (11.62)$$

これも，$g(p) = [xp - f(x)](p)$ と略記することにする．こうして得られた $g(p)$ も上に凸であり，もう一度ルジャンドル変換すれば元に戻る：

$$f(x) = px - g(p) \text{ at } p \text{ such that } g'(p+0) \leq x \leq g'(p-0). \quad (11.63)$$

このように，**上に凸な場合でも，$f'(x-0) \leftrightarrow f'(x+0)$, $g'(p-0) \leftrightarrow g'(p+0)$ と入れ替えれば，ここまでに述べた下に凸な場合の結果はすべて成立する**．たとえば式 (11.61) は，

$$g'(p+0) \leq \left[f'(x+0) \leq p \leq f'(x-0) \text{ を満たす } x\right] \leq g'(p-0) \quad (11.64)$$

とすればよい．

11.2 節で述べたように，$h(p) \equiv -g(p) = [f(x) - xp](p)$ も $f(x)$ の**ルジャ**

ンドル変換と言い，よく使われる．**$g(p)$ について導いたこれまでの結果は，$g(p) \longrightarrow -h(p)$ と置き換えればすべて成り立つ**．たとえば，11.2 節で述べたように，**この流儀のルジャンドル変換をすると，凸性はひっくり返る**し，$h(p)$ から元の $f(x)$ を得るためには，px の前の符号を変えた，**逆ルジャンドル変換** $f(x) = [h(p) + px](x)$ を行う必要がある．また，式 (11.61) より，

$$-h'(p-0) \leq \left[f'(x-0) \leq p \leq f'(x+0) \text{ を満たす } x\right] \leq -h'(p+0). \tag{11.65}$$

特に，**p と x が一対一に対応して $h(p)$ も $f(x)$ も微分可能な区間では，$h(p)$ の微係数は，$-x$ を p で表した関数 $-x(p)$ を与える**という 11.2 節の結果，式 (11.20) に帰着する．$g'(p)$ とは符号が違うことに注意して欲しい．また，11.3.4 項の実際的な計算法を翻訳すると次のようになる：

(i) まず，$f(x)$ が微分可能で，$f'(x)$ が強増加する領域たちを探す．そこでは $f'(x) = p$ を満たす x が一意的に定まるので，それを $x(p)$ と書くと，式 (11.19) で計算できる．

(ii) 次に，$f(x)$ が微分不可能な点たちを探す．それぞれの点（x_* とする）では，$f'(x_* - 0) < p < f'(x_* + 0)$ の範囲の p に対する $h(p)$ が次式で与えられる：

$$h(p) = f(x_*) - x_* p. \tag{11.66}$$

(iii) 以上で得られた $h(p)$ が連続になるように間の点をつなぐ．

11.3.7 ♠ 別の表現法とそれを用いた説明

下の問題で示すように，下に凸な関数 $f(x)$ に対するルジャンドル変換の定義式 (11.48) は，次のものに一致する：

$$g(p) \equiv \sup_x \left[xp - f(x)\right]. \tag{11.67}$$

ここで $\sup_x$ は，x を様々に動かしてみて $[\cdots]$ の上限を見つけ，その上限値を採用せよ，という意味である．

この表式は，ルジャンドル変換の次のような解釈も与えてくれる[6]：**$g(p)$**

---

6) 詳しくは，参考文献 [1], [6]．ただし [1] は，$f(x)$ が連続的微分可能で $f''(x)$ が定符号

は $f(x)$ の接線で傾きが p であるような直線の切片の値であり，$g(p)$ から $f(x)$ を構成する作業は，無数の接線の包絡線として $f(x)$ を構成することにあたる． 実際の計算には式 (11.48) の方が便利だと思うが，ある種の証明（問題 11.15 とか問題 11.17）をするときには式 (11.67) が便利である．

なお，凸関数でない関数についても，式 (11.67) でルジャンドル変換を定義することがある．その場合は，式 (11.67) を 2 回施すと，元の関数を適当に「補修」して凸関数になるようにしたものが得られる．ただし，凸関数になるように「補修」する仕方が無数にあるなかで，このような「補修」の仕方がベストなものであるかどうかは，その補修を行う目的次第である．

問題 11.14 ♠ 下に凸な関数に対して，式 (11.67) が (11.48) に一致することを示せ．

11.4 ♠ 多変数の凸関数のルジャンドル変換——一般の場合

11.2 節で述べたように，多変数の凸関数のルジャンドル変換は，単に 1 変数のルジャンドル変換の組み合わせとして捉えることができる．それを説明しよう．ただし，定義域の問題を含む数学的な詳細な条件などは，多変数ではややこしくなるので省略する[7]．

11.4.1 ♠ 定義と性質

数学的定義：$(x_2, x_3, \cdots) \equiv \vec{y}$ と記す．$f(x_1, x_2, x_3, \cdots) = f(x_1, \vec{y})$ が下に凸であるとき，x_1 についての**ルジャンドル変換**を次式で定義する：

$$
\begin{aligned}
h_1(p_1, \vec{y}) &\equiv f(x_1, \vec{y}) - x_1 p_1 \\
&\qquad \text{at } x_1 \text{ such that } \frac{\partial f(x_1 - 0, \vec{y})}{\partial x_1} \leq p_1 \leq \frac{\partial f(x_1 + 0, \vec{y})}{\partial x_1} \\
&\equiv [f(x_1, \vec{y}) - x_1 p_1](p_1, \vec{y}).
\end{aligned}
\tag{11.68}
$$

x_1 以外の変数についてのルジャンドル変換も同様である．

の場合だけを扱っている．

7) 物理では，定義域は，4.4 節に書いたことをふまえて常識的なことをするだけで，結局はうまく処理できる．数学的な詳細な条件を知りたい読者は p.86 脚注 5.

11.2.4 項でも述べたように（下の問題），**$f(x_1, x_2, x_3, \cdots)$ が下に凸であれば，$h_1(p_1, x_2, x_3, \cdots)$ は p_1 については上に凸で，$x_2, x_3, \cdots$ については下に凸になる**．また，h_1 は連続であることも知られている．そして，h_1 を p_1 について逆ルジャンドル変換すれば，元の関数 f が得られる：

$$\begin{aligned} f(x_1, \vec{y}) &= h_1(p_1, \vec{y}) + p_1 x_1 \\ &\qquad \text{at } p_1 \text{ such that } -\frac{\partial h_1(p_1 - 0, \vec{y})}{\partial p_1} \le x_1 \le -\frac{\partial h_1(p_1 + 0, \vec{y})}{\partial p_1} \\ &= \left[h_1(p_1, \vec{y}) + p_1 x_1\right](x_1, \vec{y}). \end{aligned} \tag{11.69}$$

問題 11.15 ♠♠$f(x_1, x_2, x_3, \cdots)$ が下に凸であるとき，x_1 についてのルジャンドル変換 $h_1(p_1, x_2, x_3, \cdots)$ が $x_2, x_3, \cdots$ について下に凸であることを示せ．ヒント：(11.67) の表現を用いるとわかりやすい．

h_1 の p_1 に関する微係数については，$(p_1, \vec{y})$ と $(x_1, \vec{y})$ が一対一に対応して h_1 も f も微分可能な領域では，11.2.4 項の結果が成り立つので，x_1 を $(p_1, \vec{y})$ で表した関数 $x_1(p_1, \vec{y})$ を与える：

$$\frac{\partial}{\partial p_1} h_1(p_1, \vec{y}) = -x_1(p_1, \vec{y}). \tag{11.70}$$

一方，11.2.4 項の結果が成り立たない一般の場合には，ややこしく見える式になる：

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial p_1} h_1(p_1 - 0, \vec{y}) &\le \left[\frac{\partial}{\partial x_1} f(x_1 - 0, \vec{y}) \le p_1 \le \frac{\partial}{\partial x_1} f(x_1 + 0, \vec{y}) \text{ を満たす } x_1\right] \\ &\le -\frac{\partial}{\partial p_1} h_1(p_1 + 0, \vec{y}). \end{aligned} \tag{11.71}$$

しかしこれは，p_1, x_1 について，残りの変数たち $\vec{y}$ を定数だと思って，1 変数の時と同じ式を書いただけである．要するに，**注目する変数の組 p_1, x_1 については 1 変数のときの p, x の組と同様のことが成立する**のである．

また，ルジャンドル変換していない変数 $x_2, x_3, \cdots$ についての h_1 の偏微分は，$(p_1, x_2, \cdots)$ と $(x_1, x_2, \cdots)$ が一対一に対応して h_1 も f も微分可能な領域では，11.2.4 項の結果である式 (11.29) がそのまま成り立つ．すなわち，元の関数の偏微分を $p_1, x_2, x_3, \cdots$ の関数として表したものになる．一方，一般の場合には，かなりややこしくなるので，11.4.2 項で説明する．

問題 11.16 式 (11.32) のような計算が有効である条件を考察し，この計算からは一般的な結果である式 (11.71) が導けなかった理由を考えよ．

2 つ以上の変数についてのルジャンドル変換も，11.2.5 項と同様に定義される．たとえば，

$$h_{12}(p_1,p_2,x_3,\cdots) \equiv [h_1(p_1,x_2,x_3,\cdots)-x_2p_2](p_1,p_2,x_3,\cdots)$$
$$= [f(x_1,x_2,x_3,\cdots)-x_1p_1-x_2p_2](p_1,p_2,x_3,\cdots). \tag{11.72}$$

前にも結果だけは述べたが，下の問題で示すようにルジャンドル変換は順序に依らないので，$h_{12}=h_{21}$ である．また，**変換した変数については凸性がひっくり返り，残りの変数については凸性が保持される**ことも，前に述べたとおりである．そして，こうして得られた h_{12} は連続であり，それを p_2 について逆ルジャンドル変換すれば $h_1(p_1,x_2,x_3,\cdots)$ が得られ，さらにそれを p_1 について逆ルジャンドル変換すれば $f(x_1,x_2,x_3,\cdots)$ が得られる．つまり，式 (11.35) が一般に成り立つ．

問題 11.17 ♠♠ 多変数のルジャンドル変換が順序に依らないこと，すなわち

$$h_{12}(p_1,p_2,x_3,\cdots)=h_{21}(p_1,p_2,x_3,\cdots) \tag{11.73}$$

であることを示せ．ヒント：式 (11.67) の表現を用いるとわかりやすい．

複数個の変数についてのルジャンドル変換も，11.2.5 項と同様である．そうして得られた $h_{12\cdots m}$ の微係数についても，$(p_1,\cdots,p_m,x_{m+1},\cdots)$ と $(x_1,x_2,\cdots)$ が一対一に対応して $h_{12\cdots m}$ も f も微分可能な領域では，11.2.5 項の議論が成り立つので，結果は式 (11.39),(11.40) である．11.2.4 項の議論が使えないような一般の場合の微係数は，上記の h_1 のときと同様に考えればよい．たとえば，ルジャンドル変換した変数に関する微係数は，(11.39) を一般化した次のような結果になる：

$$
\begin{aligned}
&- \frac{\partial}{\partial p_k} h_{12\cdots m}(\cdots, p_k - 0, \cdots) \\
&\le \left[\frac{\partial}{\partial x_k} f(\cdots, x_k - 0, \cdots) \le p_k \le \frac{\partial}{\partial x_k} f(\cdots, x_k + 0, \cdots) \text{ を満たす } x_k \right] \\
&\le - \frac{\partial}{\partial p_k} h_{12\cdots m}(\cdots, p_k + 0, \cdots) \qquad (k = 1, 2, \cdots, m). \qquad (11.74)
\end{aligned}
$$

11.4.2 ♠♠ ルジャンドル変換していない変数についての偏微分——微分可能でない領域

$h_1(p_1, x_2, x_3, \cdots)$ の $x_2, x_3, \cdots$ についての偏微分は，$f(x_1, x_2, x_3, \cdots)$ や $h_1(p_1, x_2, x_3, \cdots)$ が微分可能でない領域では，以下のようにややこしい．このような状況は，15 章で述べる相転移において発生するので，そこに挙げた実例を参照しながら読む方がわかりやすいかもしれない．また，まったく一般の凸関数についての精密な記述ではなく，物理学の問題に関してはほとんどの場合はこれでよい，という内容の記述にする[8]．

まず，$(x_2, x_3, \cdots) \equiv \vec{y}$ を一組与えたときに，$h_1(p_1, \vec{y})$ が p_1 の関数として，ある点 $p_{1*}(\vec{y})$ において微分不可能（左右の微係数が異なる）になっている場合を考えよう．その点は，x_1 については区間に対応し，そこでは $f(x_1, \vec{y})$ は直線になっているのであった．その区間を $x_{1*}^-(\vec{y}) \le x_1 \le x_{1*}^+(\vec{y})$ と記そう．$p_1, x_2, x_3, \cdots \ (= p_1, \vec{y})$ で張られる空間 $\mathcal{P}$ の中に，点 $p_{1*}(\vec{y})$ を様々な $\vec{y}$ について集めてプロットすると，超曲面（$\mathcal{P}$ より次元が 1 だけ低い領域）になる．その超曲面を $\mathcal{P}_*$ と記そう．他方，$x_1, x_2, x_3, \cdots \ (= x_1, y)$ で張られる空間 $\mathcal{X}$ の中に，区間 $x_{1*}^-(\vec{y}) \le x_1 \le x_{1*}^+(\vec{y})$ 内の点を集めてプロットすると，（$\mathcal{X}$ と同じ次元の）領域になる．その領域を $\mathcal{X}_*$ と記そう．簡単のため，$\mathcal{P}_*$ の境界も，$\mathcal{X}_*$ の境界も，x_2 軸とは平行でないとする．さらに，$\mathcal{P}_*$ や $\mathcal{X}_*$ から少し出れば，f にも h_1 にも何の特異性もないとする．

このような $\mathcal{X}_*, \mathcal{P}_*$ の中では，$(x_1, \vec{y}) \in \mathcal{X}_*$ からは対応する $(p_{1*}, \vec{y}) \in \mathcal{P}_*$ が一意的に定まるが，逆に $(p_{1*}, \vec{y})$ からは $(x_1, \vec{y})$ は一意的には定まらない．そして，$\left.\dfrac{\partial h_1}{\partial p_1}\right|_{p_1=p_{1*}}$ が存在せず左右の微係数 $\left.\dfrac{\partial h_1(p_1 \pm 0, \vec{y})}{\partial p_1}\right|_{p_1=p_{1*}}$ が存在するのみであるという特異性に伴って，x_2 に関する微係数 $\left.\dfrac{\partial h_1}{\partial x_2}\right|_{p_1=p_{1*}}$ も一般には

8) ♠♠ 条件などを詳しく知りたい読者は p.86 脚注 5.

存在しなくなり，左右の微係数 $\left.\dfrac{\partial dh_1(p_1, x_2 \pm 0, x_3, \cdots)}{\partial x_2}\right|_{p_1=p_{1*}}$ が存在するのみになる．ここでの我々の目的は，この左右の微係数と $f(x_1, x_2, x_3, \cdots)$ の微係数の関係を見いだすことにある．

そのために，まず，$\mathcal{X}_*, \mathcal{P}_*$ から少しはずれた点を考える．そこでは式 (11.28) が使える．そこから，$p_1, x_3, \cdots$ を固定して x_2 を変化させて，$\mathcal{P}$ 内の点を $\mathcal{P}_*$ に近づけると，対応する $\mathcal{X}$ 内の点も $\mathcal{X}_*$ に近づく．その際，x_2 を増加させたときに，$\mathcal{X}$ において x_1 が減少するようであれば，$\mathcal{X}_*$ の端に位置する $(x_{1*}^+(\vec{y}), \vec{y})$ に近づくことになる．逆に，$\mathcal{X}$ において x_1 も増加するようであれば，$\mathcal{X}_*$ の別の端である $(x_{1*}^-(\vec{y}), \vec{y})$ に近づくことになる．いずれの場合も，$\mathcal{X}_*$ に達するまでは式 (11.28) に現れるすべての量は連続であるから，極限をとることにより次の結果を得る（前者の場合は複号同順で後者の場合は逆符号）：

$$\left.\frac{\partial h_1(p_1, x_2 \pm 0, x_3, \cdots)}{\partial x_2}\right|_{p_1=p_{1*}(\vec{y})} = \left.\frac{\partial f(x_1, x_2, x_3, \cdots)}{\partial x_2}\right|_{x_1=x_{1*}^{\pm}(\vec{y})}$$

$$(\text{複号同順または逆順}). \quad (11.75)$$

すなわち，この場合には，ルジャンドル変換していない変数についての左右の偏微分は，元の関数の，左右それぞれの点に対応する異なる点における偏微分の値に等しい．さらに，区間 $x_{1*}^-(\vec{y}) \leq x_1 \leq x_{1*}^+(\vec{y})$ の内部における元の関数の微係数は，その単調性より，上式で与えられる上下限の間の値を単調に移り変わってゆく：

$$\left.\frac{\partial h_1(p_1, x_2 \mp 0, x_3, \cdots)}{\partial x_2}\right|_{p_1=p_{1*}(\vec{y})} \leq \frac{\partial f(x_1, x_2, x_3, \cdots)}{\partial x_2}$$
$$\leq \left.\frac{\partial h_1(p_1, x_2 \pm 0, x_3, \cdots)}{\partial x_2}\right|_{p_1=p_{1*}(\vec{y})}$$
$$\text{for} \quad x_{1*}^-(\vec{y}) \leq x_1 \leq x_{1*}^+(\vec{y}). \quad (11.76)$$

ここで，複合は，h_1 が x_2 に関して下に凸なら上側を，上に凸なら下側をとる．このように，**ルジャンドル変換された関数 h_1 が微分不可能な点では，その左右の偏微分は，元の関数 f の偏微分の上下限を与える．**

次に，$\vec{y} = (x_2, x_3, \cdots)$ を一組与えたときに，$f(x_1, \vec{y})$ の方が，x_1 の関数としてある点 $x_{1*}(\vec{y})$ において微分不可能（左右の微係数が異なる）になっている場合を考えよう．その点は，p_1 については区間に対応し，そこでは $h_1(p_1, \vec{y})$ は直線になる．その区間を $p_{1*}^-(\vec{y}) \leq p_1 \leq p_{1*}^+(\vec{y})$ と記そう．また，

$\mathcal{X}$ の中で点 $x_{1*}(\vec{y})$ を様々な $\vec{y}$ について集めた超曲面を $\mathcal{X}_*$，$\mathcal{P}$ の中で上記の区間を集めた領域を $\mathcal{P}_*$ と記そう．簡単のため，$\mathcal{P}_*$ の境界も，$\mathcal{X}_*$ の境界も，x_2 軸とは平行でないとする．さらに，$\mathcal{P}_*$ や $\mathcal{X}_*$ から少し出れば，f にも h_1 にも何の特異性もないとする．

このような $\mathcal{P}_*, \mathcal{X}_*$ の中では，$(p_1, \vec{y}) \in \mathcal{P}_*$ からは対応する $(x_{1*}, \vec{y}) \in \mathcal{X}_*$ が一意的に定まるが，逆に $(x_{1*}, \vec{y})$ からは $(p_1, \vec{y})$ は一意的には定まらない．この状況は，ちょうど式 (11.75) の左右の関係が入れ替わったことになるので，

$$\left.\frac{\partial h_1(p_1, x_2, x_3, \cdots)}{\partial x_2}\right|_{p_1 = p_{1*}^{\pm}(\vec{y})} = \left.\frac{\partial f(x_1, x_2 \pm 0, x_3, \cdots)}{\partial x_2}\right|_{x_1 = x_{1*}(\vec{y})}$$
（複号同順または逆順） (11.77)

を得る．すなわち，この場合には，$\mathcal{P}_*$ 内の区間 $p_{1*}^{-}(\vec{y}) \le p_1 \le p_{1*}^{+}(\vec{y})$ の両端における h_1 の微係数が，$\mathcal{X}_*$ 内の対応する点 x_{1*} における f の左右の微係数に等しくなる．他方，区間の内部では，式 (11.76) に対応して，h_1 の微係数が上式で与えられる上下限の間の値を単調に移り変わってゆく：

$$\left.\frac{\partial f(x_1, x_2 \mp 0, x_3, \cdots)}{\partial x_2}\right|_{x_1 = x_{1*}(\vec{y})} \le \frac{\partial h_1(p_1, x_2, x_3, \cdots)}{\partial x_2} \le \left.\frac{\partial f(x_1, x_2 \pm 0, x_3, \cdots)}{\partial x_2}\right|_{x_1 = x_{1*}(\vec{y})}$$
$$\text{for} \quad p_{1*}^{-}(\vec{y}) \le p_1 \le p_{1*}^{+}(\vec{y}). \qquad (11.78)$$

ここで，複合は，f が x_2 に関して下に凸なら上側を，上に凸なら下側をとる．このように，**元の関数 f が微分不可能な点では，その左右の偏微分は，ルジャンドル変換された関数 h_1 の偏微分の上下限を与える．**

第12章
他の表示への変換

熱力学の基本は「エントロピー表示」であるが，「エネルギー表示」も可能であることを学んだ．この章では，これら以外の「表示」を紹介する．その際に，前章で説明したルジャンドル変換を数学的な道具として用いる．3.3.4 項，3.5.8 項で述べたように，どんな熱力学系でも単純系の複合系とみなせるので，この章では単純系を扱う．

12.1 概要

最初に，この章で説明することの概要を述べておこう．エントロピーの自然な変数 $U, X_1, X_2, \cdots$ は，1 成分気体などでは U, V, N である．そこで，エントロピー表示をしばしば **$\boldsymbol{UVN}$ 表示**とも呼ぶ．この表示では，

- 系の熱力学的性質は，エントロピーをその自然な変数 U, V, N の関数として表した基本関係式 $S = S(U, V, N)$ で完全に決定できる．
- 平衡状態は U, V, N の値で（3.5.1 項に述べたように実質的に）一意的に定まる．

というのが熱力学の基本であった．

また，V, N を固定したときに，$S(U, V, N)$ は U の連続な強増加関数なので，$U = U(S, V, N)$ のように逆に解くことが必ずできた．この関数 $U(S, V, N)$ も，S の連続な強増加関数になるので，再び逆に解けば，元の $S = S(U, V, N)$ を回復できるのであった．このため，S, V, N と $U = U(S, V, N)$ を知れば，U, V, N と $S = S(U, V, N)$ を知ったのと等価なのであった．これが**エネルギー表示** (energy representation) だったが，今の場合は U の自然な変数が S, V, N になるから，**$\boldsymbol{SVN}$ 表示**とも呼ぶ．この表示では次のようになる：

- 系の熱力学的性質は，エネルギーをその自然な変数 S, V, N の関数として

表した基本関係式 $U = U(S, V, N)$ で完全に決定できる．

- 平衡状態は S, V, N の値で（3.5.1 項に述べたように実質的に）一意的に定まる．

この章では，これら以外の「表示」として，**$\boldsymbol{U, V, N}$ や $\boldsymbol{S, V, N}$ の一部を示強変数に置き換えたもの**を与える．たとえば，平衡状態を T, V, N で指定しようと試みる．そして，系の熱力学的性質を与える基本関係式として，**ヘルムホルツ** (Helmholtz) **の自由エネルギー**と呼ばれる関数 $F = F(T, V, N)$ を構築する．これを $\boldsymbol{TVN}$ **表示**と呼ぶ．そうすると次のようになる：

- ヘルムホルツの自由エネルギーをその自然な変数 T, V, N の関数として表した基本関係式 $F = F(T, V, N)$ が与えられれば，**系の熱力学的性質は完全に決定できる．**

- しかし平衡状態は，多くの場合は T, V, N で一意的に定まるものの，**相転移があるときには $\boldsymbol{T, V, N}$ では定まりきらないことがある．** なぜなら，T, V, N と U, V, N の関係が一対多対応になって，前者から後者が一意的に定まらなくなることがあるからだ．

平衡状態が T, V, N では定まりきらないことがあるのに，$F = F(T, V, N)$ が系の熱力学的性質を完全に決定するのは奇異に思うだろうが，それは次のような事情による：

- 関数 $U(S, V, N)$ が与えられたとき，それを S についてルジャンドル変換したのが関数 $F(T, V, N)$ である．

- したがって，逆に関数 $F(T, V, N)$ が与えられたときは，それを T について逆ルジャンドル変換すれば，関数 $U(S, V, N)$ が完全に決定できる．

つまり，次のような関係になっている：

$$
\begin{array}{ll}
S(U, V, N) & \\
\quad\updownarrow & \text{逆に解く} \\
U(S, V, N) & \\
\quad\updownarrow & \text{ルジャンドル変換・逆ルジャンドル変換} \\
F(T, V, N) &
\end{array}
\tag{12.1}
$$

このため，$\boldsymbol{F(T, V, N)}$ **を知っていることも，**$\boldsymbol{U(S, V, N)}$ **を知っていることも，**$\boldsymbol{S(U, V, N)}$ **を知っていることと完全に等価**なのである．その意味で，これらの $S(U, V, N)$ と等価な関数を（$S(U, V, N)$ 自体も），**完全な熱力学関数**と呼ぶ．完全な熱力学関数は，それぞれの自然な変数を用いた表示における**基本関係式** (fundamental relation) を与える．

そうは言っても，「TVN 表示では平衡状態が定まりきらないのだから，いつも UVN 表示や SVN 表示を使っておいた方が安心ではないか？」と思われるだろう．それはそうなのだが，TVN 表示は，温度を一定に保って実験するケースを解析する場合に大変便利なのである．なぜなら，3つの変数 T, V, N のうちの T が定数になってしまい，実質的に少ない変数で議論できるからである．

同様に，熱力学の議論には，$\boldsymbol{TPN}$ **表示**とその基本関係式を与える**ギッブズ** (Gibbs) **の自由エネルギー** $G(T, P, N)$ や，$\boldsymbol{SPN}$ **表示**とその基本関係式を与える**エンタルピー** (enthalpy) $H(S, P, N)$ など，様々な表示と基本関係式（完全な熱力学関数）が登場する．これらの基本関係式は，$U(S, V, N)$ または $S(U, V, N)$ を，いくつかの変数についてルジャンドル変換したものになっている．したがって，これらの表示を用いた場合には，

- U, V, N（や S, V, N）の一部を示強変数に置き換えたものを自然な変数とするので，しばしば，自然な変数と U, V, N の関係が一対多対応になって，自然な変数では平衡状態が定まりきらないことがある．
- それにもかかわらず，その表示の基本関係式から，系の熱力学的性質は完全に決定できる．なぜなら，必要となればいつでも，逆ルジャンドル変換により $S(U, V, N)$ または $U(S, V, N)$ が得られて，UVN 表示や SVN 表示に移れるからである．

これらの様々な表示は，示強変数が一定になるように実験するケースを解析するのに便利なので，よく使われる．

本章では，以上のことを，エントロピーの自然な変数が U, V, N である場合について説明する．このケースを理解すれば，自然な変数が一般の $U, X_1, X_2, \cdots$ の場合への拡張は容易である．

12.2 ヘルムホルツの自由エネルギー

以上のことを定式化しよう．習慣に従って，エネルギー表示の基本関係式 $U = U(S, V, N)$ を出発点にとってルジャンドル変換してゆくことにする．定理 4.9 (p.99) より，$U(S, V, N)$ は下に凸で連続的微分可能な関数である．

12.2.1 定義

まずは S についてルジャンドル変換してみる．偏微分係数

$$\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} = T(S, V, N) \tag{12.2}$$

は常に存在し，それは S, V, N で指定される平衡状態の温度であった．定理 5.3 (p.106) より，その値は正で下限は 0 で上限はない．この下限と上限の間の任意の実数を（上式の右辺と同じ文字の）T とする：

$$0 < T < +\infty. \tag{12.3}$$

そして，ルジャンドル変換

$$F(T, V, N) \equiv \big[U(S, V, N) - ST\big](T, V, N) \tag{12.4}$$

により新たな関数 $F(T, V, N)$ を構築し，**ヘルムホルツ** (Helmholtz) **の自由エネルギー**と名付ける（名前の由来は次章）．偏微分係数 (12.2) が常に存在するので，これは単純に，

$$F(T, V, N) \equiv U(S, V, N) - ST \text{ at } S \text{ such that } T(S, V, N) = T \tag{12.5}$$

を意味する．前章で述べたように，右辺は次のような意味である：与えられた T と V, N の値に対して，$T(S, V, N) = T$ を満たす S の値を（相転移のために複数個あったらどれでもいいから）$U(S, V, N) - ST$ に代入し，その値を $F(T, V, N)$ としなさい．このことから，変数 T は常に $T(S, V, N)$ に等しくなっているわけで，**F の引数 T は温度と解釈できる．**

要するに，**$U - ST$ の値を T, V, N の関数として表したものが $F(T, V, N)$** なのだが，「T, V, N で表す」には U, S にどんな状態における値を代入するか指定しないといけない．それがルジャンドル変換により，「その S, V, N における温度が T になるような $U(S, V, N), S$ の値を代入せよ」と指定された

のだ．T, V, N の一組の値に対して，相転移のために複数の平衡状態が（U や S の値が）対応することもあるのに，$U - ST$ の値はいつもひとつに定まり，それが F なのだ．また，ひとつの平衡状態に対して，状態量である T, V, N の値はそれぞれひとつに定まるから，その関数である **$\boldsymbol{F}$ も状態量である．**要するに，**各平衡状態について $\boldsymbol{U - ST}$ の値がひとつに定まり，それが $\boldsymbol{F}$ である．**また，式 (12.4) は，しばしば U の引数を省いて次のように略記される：

$$F(T, V, N) \equiv \Big[U - ST\Big](T, V, N). \tag{12.6}$$

なお，この節ではエネルギーの自然な変数を S, V, N としているが，一般の場合にも，$U(S, X_1, X_2, \cdots)$ を S についてだけルジャンドル変換した

$$F(T, X_1, X_2, \cdots) \equiv \Big[U(S, X_1, X_2, \cdots) - ST\Big](T, X_1, X_2, \cdots) \tag{12.7}$$

を**ヘルムホルツの自由エネルギー**と呼ぶのが普通である．

12.2.2 凸性・相加性・同次性

ルジャンドル変換の性質から明らかに，$F(T, V, N)$ は **$\boldsymbol{T}$ については上に凸で，$\boldsymbol{V, N}$ については下に凸な，連続関数**になる．

また，同じ温度の部分系より成る複合系を考えると，式 (12.4) や (12.7) の U と S は相加的で T は共通だから，**$\boldsymbol{F}$ も相加的**だとわかる：

$$F = \sum_i F^{(i)} \quad \text{(どの部分系の温度も等しいとき)}. \tag{12.8}$$

これは，同じ系をくっつけたときには U と同様に F は 2 倍になることを示しており，**$\boldsymbol{F}$ も示量的**だとわかる．詳しく言うと，U, V, N で指定される平衡状態にある系のサイズを λ (> 0) 倍する（つまり，$U, V, N \to \lambda U, \lambda V, \lambda N$ とする）と，T は変わらないから，S や U のときと同様な議論により，任意の $\lambda > 0$ に対して

$$F(T, \lambda V, \lambda N) = \lambda F(T, V, N). \tag{12.9}$$

つまり，$F(T, V, N)$ は，**示量変数の引数 $\boldsymbol{V, N}$ については $\boldsymbol{U(S, V, N)}$ と同様に 1 次同次式**になっている．これから，4.1.3 項や 4.6 節と同様の議論により，T と物質量密度 $n \equiv N/V$ だけの関数である**ヘルムホルツの自由エネルギー密度**

$$f(T,n) \equiv F(T,V,N)/V \tag{12.10}$$

を用いて

$$F(T,V,N) = Vf(T,n) \tag{12.11}$$

のように表すことができることもわかる．ここで，$f(T,n)$ の引数には，示量変数である物質量 N は物質量密度 $n \equiv N/V$ として入っているが，示強変数である T はそのまま入っていることに注意して欲しい．それは数学的には，式 (12.9) の左辺で T が λ 倍されていないことからきているが，物理的には明らかであろう．

12.2.3　1 階微係数

$U(S,V,N)$ は連続的微分可能であった．しかし $F(T,V,N)$ については，15.7 節や 15.9 節で実例を見るように，偏微分可能でなくなる領域が出てくることがある．これと同様のことは，$F(T,V,N)$ に限らず，$U(S,V,N)$ や $S(U,V,N)$ をルジャンドル変換して得られた熱力学関数全般に言えることである．すなわち，**熱力学関数のなかでは，$\boldsymbol{U(S,V,N)}$ と $\boldsymbol{S(U,V,N)}$ がもっとも良い解析的性質を持っていて，これらにルジャンドル変換を行って得られる熱力学関数は，（多くの変数について変換するほど）一般には解析的性質が悪くなる．**本書のように $S(U,V,N)$ から出発する方が理論がすっきりする理由の 1 つはここにある．

まず，T に関する微分から説明する．$F(T,V,N)$ は T について上に凸だから，数学の定理 4.1 (p.87) より，左右の偏微分係数なら必ず存在する．それを

$$\frac{\partial F(T \pm 0, V, N)}{\partial T} \equiv -S(T \pm 0, V, N) \tag{12.12}$$

と書こう．この関数 $S(T \pm 0,V,N)$ は，$S(U,V,N)$ と同じ文字を使っているが[1]，まだ正体不明（これから明かす）だし，引数も異なるので，**$\boldsymbol{S(U,V,N)}$ とは違う関数である．**$S(U,V,N)$ はエントロピー S の値を与えたが，$S(T \pm 0,V,N)$ は何を与えるのか？　これをみるために，式 (11.71) と (12.2) より次の不等式が成立することに注意する：

1)　わかりにくく感じる人は，とりあえず違う文字で表しておいて，以下で正体がわかってから S という文字を使い始めればよい．

$$S(T-0,V,N) \le \big[T(S,V,N)=T\text{ を満たす }S\big] \le S(T+0,V,N). \quad (12.13)$$

ここで，$U(S,V,N)$ の微分可能性より $T(S-0,V,N) = T(S+0,V,N) \equiv T(S,V,N)$ であることを用いた．$[\cdots]$ の中を言葉で表すと，

$$\begin{aligned} S(T-0,V,N) &\le \big[\text{温度が }T\text{ であるような状態のエントロピー}\big] \\ &\le S(T+0,V,N). \end{aligned} \quad (12.14)$$

したがって，もしも今考えている T の値において $F(T,V,N)$ が T について偏微分可能であれば，$S(T-0,V,N) = S(T+0,V,N)$ $(\equiv S(T,V,N))$ となるから，

$$-\frac{\partial F(T,V,N)}{\partial T} = S(T,V,N) = \big[\text{温度が }T\text{ であるような状態のエントロピー}\big] \quad (12.15)$$

とわかりやすくなる．一方，15.7 節で述べるように，**一次相転移** (first-order phase transition) と呼ばれる種類の相転移が起こるときには，$F(T,V,N)$ が T について偏微分可能でなくなることが起こりうる．その場合は，F の凸性から $S(T-0,V,N) < S(T+0,V,N)$ となり，式 (12.14) より，**温度が T であるような状態のエントロピー S の値は，$S(T-0,V,N)$ から $S(T+0,V,N)$ の範囲にある**ことがわかる．さらに，数学の定理 11.5 (p.246) に至る議論とエントロピーの連続性を考慮すると，**S は実際にこの範囲のすべての値をとりうる**こともわかる．実際，15.7.4 項で見るように，三重点において V を一定に保って水を熱すると，**T は一定のまま S が変わり，その最大値・最小値が $S(T\pm0,V,N)$ で（複号同順で）与えられる．**

$F(T,V,N)$ の V 微分については，もしも偏微分可能であれば，$U(S,V,N)$ も偏微分可能であったから，式 (11.29) が使えて

$$\frac{\partial F(T,V,N)}{\partial V} = \left[\frac{\partial U(S,V,N)}{\partial V}\right](T,V,N) = -\left[P(S,V,N)\right](T,V,N). \quad (12.16)$$

右辺は（符号を除くと）圧力 $P(S,V,N)$ を T,V,N の関数として表したものに過ぎないので，$P(T,V,N)$ と書こう．すると，

$$\begin{aligned} -\frac{\partial F(T,V,N)}{\partial V} &= P(T,V,N) \\ &= \big[\text{温度が }T\text{ であるような状態の圧力}\big] \end{aligned} \quad (12.17)$$

とわかりやすい．$F(T,V,N)$ の N 微分についても同様で，もしも偏微分可能であれば，化学ポテンシャル $\mu(S,V,N)$ を T,V,N の関数として表したものになる．それを $\mu(T,V,N)$ と書くと，

$$\begin{aligned}\frac{\partial F(T,V,N)}{\partial N} &= \mu(T,V,N) \\ &= \Big[\text{温度が } T \text{ であるような状態の化学ポテンシャル}\Big] \qquad (12.18)\end{aligned}$$

とわかりやすい．一方，F が V や N について微分可能でないときには，11.4.2 項や 15 章の議論を適用する必要がある．以上の結果をまとめると：

定理 12.1 もしも，考えている T,V,N の値付近で $F(T,V,N)$ が連続的微分可能であれば，その 1 次微分は，

$$dF = -S(T,V,N)dT - P(T,V,N)dV + \mu(T,V,N)dN \qquad (12.19)$$

となり，右辺に現れた偏微分係数 $S(T,V,N), P(T,V,N), \mu(T,V,N)$ はそれぞれ，温度，体積，物質量が T,V,N のときのエントロピー，圧力，化学ポテンシャルである．一方，もしも $F(T,V,N)$ が T について偏微分可能でなければ，その左右の微係数 $S(T\pm 0,V,N)$ は温度，体積，物質量が T,V,N のときのエントロピーの上下限を（複号同順で）与える．[$F(T,V,N)$ が V や μ について偏微分可能でない場合は 11.4.2 項や 15 章の議論を適用せよ．]

実際の実験では温度が一定になるように実験することが多いので，T,V,N の関数として S,P,μ を表した $S(T,V,N)$，$P(T,V,N)$，$\mu(T,V,N)$（いずれも $F(T,V,N)$ を偏微分すれば得られる！）は便利であり，よく使われる．また，F は，単に表示を変えた基本関係式というだけではなく，「熱浴に浸かっているという条件下での自由に使えるエネルギー」という物理的な意味も持つ．それについては次章で説明する．

12.2.4 2 階微係数についての注意

$F(T,V,N)$ に何の特異性もない T,V,N の領域を考えよう．F を T で偏微分すれば，$S(T,V,N)$ が得られ，それは温度 T におけるエントロピーであった．では，これをもう一度偏微分すると何になるか？　たとえば V で偏微分すると？　反射的に，「V に共役な示強変数 Π_V を T,V,N の関数として表し

たものになる」と答えたくなる人もいると思う．しかし，理想気体のような特殊なケースを除くとそうはならない：

$$\frac{\partial S(T,V,N)}{\partial V} \neq \Pi_V = \frac{\partial S(U,V,N)}{\partial V}. \tag{12.20}$$

これは 1.6 節の一般論から明らかであるが，もう少し詳細を見てみよう．何の特異性もない領域を考えているのだから，式 (12.6) を単純に $S = (-F + U)/T$ と変形しても問題ない．これを（S も U も T, V, N の関数として $S(T, V, N), U(T, V, N)$ のように表しておいたとして）V で偏微分すると

$$\frac{\partial S(T,V,N)}{\partial V} = -\frac{1}{T}\frac{\partial F(T,V,N)}{\partial V} + \frac{1}{T}\frac{\partial U(T,V,N)}{\partial V} \tag{12.21}$$

となるので，式 (12.17) を用いれば，

$$\frac{\partial S(T,V,N)}{\partial V} = \Pi_V(T,V,N) + \frac{1}{T}\frac{\partial U(T,V,N)}{\partial V} \tag{12.22}$$

を得る．最後の余分な項のために，$\dfrac{\partial S(T,V,N)}{\partial V} \neq \Pi_V$ となるのだ．

さらに言えば，この $U(T,V,N)$ の偏微分係数も，素朴な期待とは違って，圧力 P を T, V, N の関数として表したものにはならない：

$$\frac{\partial U(T,V,N)}{\partial V} \neq -P(T,V,N). \tag{12.23}$$

これも 1.6 節の一般論から明らかだろうが，詳しく見るために，式 (12.6) を単純に変形した $U = F + TS$ を偏微分すれば，式 (12.17) を用いて，

$$\begin{aligned}\frac{\partial U(T,V,N)}{\partial V} &= \frac{\partial F(T,V,N)}{\partial V} + T\frac{\partial S(T,V,N)}{\partial V} \\ &= -P(T,V,N) + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}.\end{aligned} \tag{12.24}$$

この最後の項は，温度を一定に保ちつつ V を dV だけ増したときに，温度を一定に保つために熱浴から系に流入した熱 TdS と dV の比である．このような熱の出入りがあるから，$\dfrac{\partial U(T,V,N)}{\partial V}$ は $-P$ とは異なるのである．

同様に，$S(T,V,N)$, $U(T,V,N)$ を N で偏微分しても，Π_N や μ にはならない．このように，一般に，**S や U の微分が Π_k や P_k を与えるというのは，S や U がその自然な変数で表されているとき（すなわち基本関係式になっているとき）に限る**ので，注意して欲しい．その実例は問題 12.1 (p.265) で与える．

なお，上記の計算で行ったように，**相転移がない領域を考える限りは，ルジ**

ャンドル変換 $\boldsymbol{F(T,V,N) = [U(S,V,N) - ST](T,V,N)}$ を単純に $\boldsymbol{F = U - TS}$ と考えて，自由に $\boldsymbol{S = (-F+U)/T}$ などと変形して計算してよい[2)]．相転移がない領域では，T,V,N を与えれば F,U,S それぞれの値が一意的に定まっているからである．

12.2.5 理想気体・光子気体などの $\boldsymbol{F}$

1 成分理想気体の F を求めてみよう．式 (5.43) には何の特異性もないので，式 (12.4) を計算するのは簡単で，単に S を T,V,N で表してやって $U(S,V,N) - ST$ に代入すればよい．それにはまず，式 (5.43) を S で微分して，

$$T = \frac{(\gamma-1)U_0}{RN_0}\left(\frac{N}{N_0}\right)^{\gamma-1}\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma-1}\exp\left[\frac{\gamma-1}{R}\left(\frac{S}{N}-\frac{S_0}{N_0}\right)\right]. \quad (12.25)$$

この式で $(S,V,N) = (S_0,V_0,N_0)$ とおいてみれば，右辺の係数 $\dfrac{(\gamma-1)U_0}{RN_0}$ は (S_0,V_0,N_0) における温度だとわかるので，以後は T_0 と書くことにする．上式を逆に解いて式 (5.40) を用いれば，

$$S = \frac{N}{N_0}S_0 + RN\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^c\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N}\right)\right]. \quad (12.26)$$

これを $U(S,V,N) - ST$ の S に代入して，

$$F(T,V,N) = NT\left(cR - \frac{S_0}{N_0} - R\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^c\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N}\right)\right]\right) \quad (12.27)$$

あるいは，$F_0 \equiv F(T_0,V_0,N_0) = cRN_0T_0 - S_0T_0$ とおくと，

$$F(T,V,N) = \frac{NT}{N_0T_0}F_0 - RNT\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^c\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N}\right)\right]. \quad (12.28)$$

これが，1 成分理想気体のヘルムホルツの自由エネルギーである．これを出発点にすれば，様々なことが TVN 表示で議論できる．たとえば，S,P が T,V,N の関数として求まる：

$$S(T,V,N) = -\frac{\partial}{\partial T}F(T,V,N) = \text{式 (12.26) 右辺と同じ}, \quad (12.29)$$

$$P(T,V,N) = -\frac{\partial}{\partial V}F(T,V,N) = \frac{RNT}{V}. \quad (12.30)$$

なお，上の計算で $U - ST$ を T,V,N の関数として表す（つまり F を求める）ときに，たとえ $U(S,V,N)$ の表式を具体的に知らなくても，式 (12.26) と，U

2) これがまさに，多くの教科書で行われている計算であるが，相転移がある領域でもこれをやってしまうので，混乱を招いているように見える．

を T, V, N の関数として表した式 (5.41) を知っていれば十分である．このため，問題 12.5 のように $U(S, V)$ の表式が簡単には求まらない場合でも，F を求められることが少なくない．

問題 12.1　上の結果を用いて，12.2.4 項で注意した次の事実を確かめよ：

$$\frac{\partial U(T, V, N)}{\partial V} \neq -P.$$

問題 12.2　最初に式 (12.28) の $F(T, V, N)$ が与えられたとして，それを逆ルジャンドル変換して $U(S, V, N)$ を求めよ．

次に，5.5 節で述べた光子気体を考えよう．光子気体の F は，式 (5.44) の $S = S(U, V)$ を逆に解いた $U = U(S, V)$ をルジャンドル変換したものだから，その自然な変数は T, V になる．ルジャンドル変換を実行すると（下の問題），

$$F(T, V) = -4\sigma V T^4 / 3c. \tag{12.31}$$

光子気体の他の性質や，その他の系の F については，問題にしておくのでぜひ解いてみて欲しい．

問題 12.3　式 (12.31) を示せ．また，S, P を T, V の関数として求めよ．

問題 12.4　p.214 の図 10.6 の R が光子気体の入ったシリンダーであるとしてカルノーサイクルを分析し，理想気体の場合（問題 10.8）と比較せよ．

問題 12.5　基本関係式が式 (4.37) で与えられる系のヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V)$ を求めよ．また，それを用いて S, P を T, V の関数として求めよ．

問題 12.6　基本関係式が式 (3.3) で与えられる系のヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V, N)$ を求めよ．また，それを用いて S, P, μ を T, V, N の関数として求めよ．

12.3　ギッブズの自由エネルギー

$F(T, V, N)$ を V についてルジャンドル変換してみよう．式 (12.17) の $P(T,$

$V, N)$ の下限値を $P_{\rm inf}$，上限値を $P_{\rm sup}$ と記し，これらの間の任意の実数を（同じ文字を使ってしまって）P とする：

$$P_{\rm inf} < P < P_{\rm sup}. \tag{12.32}$$

たとえば理想気体であれば，これは $0 < P < +\infty$ を意味する．そして，式 (12.17) にマイナス符号があることに注意して，ルジャンドル変換

$$G(T,P,N) \equiv \big[F(T,V,N) + VP\big](T,P,N) \tag{12.33}$$

$$= \big[U(S,V,N) - ST + VP\big](T,P,N) \tag{12.34}$$

により新たな関数 $G(T,P,N)$ を構築する．この関数を**ギッブズ** (Gibbs) **の自由エネルギー**と呼ぶ．

F のときと同様に，**$U - ST + VP$ の値を T, P, N の関数として表したものが $G(T,P,N)$** なのだが，「T, P, N で表す」には U, S, V にどんな状態における値を代入するか指定しないといけない．それがルジャンドル変換により，「その S, V, N における温度・圧力が T, P になるような $U(S,V,N), S, V$ の値を（複数個あったらどれでもいいから）代入せよ」と指定されたのだ[3]．したがって，G の引数 T, P はそれぞれ温度・圧力と解釈できる．そのことを理解したならば，上式の F や U などの引数を省いて

$$G(T,P,N) = \big[F + VP\big](T,P,N) = \big[U - ST + VP\big](T,P,N) \tag{12.35}$$

と略記してもよい．

ルジャンドル変換の性質から明らかに，$G(T,P,N)$ は，**T, P については上に凸**で，N については下に凸な（実は後述のように直線の），**連続関数**になる．また，同じ温度と圧力を持つ部分系より成る複合系を考えると，式 (12.34) の U, S, V は相加的で T, P は共通だから，**G も相加的**だとわかる：

$$G = \sum_i G^{(i)} \quad \text{(どの部分系の温度も圧力も等しいとき)}. \tag{12.36}$$

これは，同じ系をくっつけたときには G が 2 倍になることを示しており，**G は示量的**だとわかる．詳しく言うと，$G(T,P,N)$ は，**示量変数の引数 N については $U(S,V,N)$ と同様に 1 次同次式だが，示強変数の引数 T, P につい**

3) ♠ 式 (12.33) で考えると $F(T,V,N)$ が偏微分可能でないような T, V, N のところがわかりにくいが，式 (12.34) で考えれば $U(S,V,N)$ が連続的微分可能なのでわかりやすい．

ては 0 次同次式になっている．つまり，任意の $\lambda > 0$ に対して

$$G(T, P, \lambda N) = \lambda G(T, P, N) \tag{12.37}$$

となる．さらに，この式で $\lambda = 1/N$ とでもおいてみればわかるように[4]，G は，T と P だけの関数であるギッブズの**自由エネルギー密度**

$$\mu(T, P) \equiv G(T, P, N)/N \tag{12.38}$$

を用いて，

$$G(T, P, N) = N\mu(T, P) \tag{12.39}$$

のように表すことができることがわかる．ここで，$\mu(T, P)$ の引数には，示強変数である T, P がそのまま (N で割り算されずに) 入ってくることに注意して欲しい．すぐ上で「N については下に凸になる」と書いたが，この式が示すように，**実は N については直線になっている**[5]（直線も凸関数であった！）．したがって，G は N については常に微分可能であり，単純に

$$\frac{\partial G(T, P, N)}{\partial N} = \mu(T, P) \tag{12.40}$$

である．これとすぐ下の定理からわかるように，今考えているような S, V, N がエネルギーの自然な変数であるような **1 成分系では，ギッブズの自由エネルギー密度とは，実は化学ポテンシャルを T, P の関数として表したものである**．だから μ という文字を用いておいたのだ．

さて，T や P についての偏微分係数を，

$$S(T, P, N) \equiv -\frac{\partial G(T, P, N)}{\partial T}, \tag{12.41}$$

$$V(T, P, N) \equiv \frac{\partial G(T, P, N)}{\partial P} \tag{12.42}$$

と記すと[6]，F のときと同様の議論から，次のことが言える：

---

4)　詳しくは 4.1.3 項や 4.6 節と同様の議論をすればよい．

5)　♠ これは，あくまで今考えているような 1 成分系について言えることである．たとえば，式 (12.48) の G は一般には N_1, N_2 について直線にはならない．もちろん，さらに N_1 についてルジャンドル変換をすれば，N_2 について直線になるのだが，節末の補足で述べるように，そのような関数はギッブズの自由エネルギーとは呼ばないのが普通である．

6)　F のときと同様に，もしも左右の偏微分係数が異なるときは引数に適宜 ± 0 を付ける：

定理 12.2　もしも，考えている T, P, N の値付近で，$G(T, P, N)$ が連続的微分可能であれば，その 1 次微分は，

$$dG = -S(T,P,N)dT + V(T,P,N)dP + \mu(T,P)dN \qquad (12.44)$$

となり，右辺に現れた偏微分係数 $S(T,P,N), V(T,P,N), \mu(T,P)$ はそれぞれ，温度，圧力，物質量が T, P, N のときのエントロピー，体積，化学ポテンシャルである．一方，もしも $G(T,P,N)$ が T について偏微分可能でなければ，その左右の微係数 $S(T \pm 0, P, N)$ は温度，圧力，物質量が T, P, N のときのエントロピーの上下限を（複号同順で）与える．また，もしも $G(T,P,N)$ が P について偏微分可能でなければ，その左右の微係数 $V(T, P \pm 0, N)$ は温度，圧力，物質量が T, P, N のときの体積の上下限を（複合逆順で）与える．

15 章で説明するように，この定理の後半の偏微分可能でない場合が，相転移において重要な役割を演ずる．G の物理的な意味は次章で説明する．なお，式 (12.39) より，式 (12.41), (12.42) は次のように密度を用いて表せる：

$$S(T,P,N) = Ns(T,P), \quad s(T,P) = -\frac{\partial \mu(T,P)}{\partial T}, \qquad (12.45)$$

$$V(T,P,N) = Nv(T,P), \quad v(T,P) = \frac{\partial \mu(T,P)}{\partial P}. \qquad (12.46)$$

問題 12.7　1 成分理想気体の $G(T,P,N)$ を求め，S を T, P, N の関数として求めよ．

♠ **補足**：一般の場合の G

この節ではエネルギーの自然な変数を S, V, N としているが，一般の場合には，構成粒子の物質量以外のすべての示量変数について U をルジャンドル変換したものをギッブズの自由エネルギーと呼ぶことが多いようだ．すなわち，構成粒子が複数種類あってそれぞれの物質量が $N_1, N_2, \cdots$ であるとき，エネルギーの自然な変数は $S, V, X_2, \cdots, N_1, N_2, \cdots$ となるが，

$$S(T \pm 0, P, N) \equiv -\frac{\partial G(T \pm 0, P, N)}{\partial T}, \quad V(T, P \pm 0, N) \equiv \frac{\partial G(T, P \pm 0, N)}{\partial P}. \qquad (12.43)$$

$$
\begin{aligned}
&G(T,P,P_2,\cdots,N_1,N_2,\cdots)\\
&\quad\equiv\bigl[U(S,V,X_2,\cdots)-ST+VP-X_2P_2-\cdots\bigr](T,P_1,P_2,\cdots,N_1,N_2,\cdots)
\end{aligned}
\tag{12.47}
$$

を**ギッブズの自由エネルギー**と名付けることが多いようだ（P_2 は X_2 に共役な示強変数であって粒子 2 の圧力ではない）．たとえば，エネルギーの自然な変数が S,V,N_1,N_2 であるような 2 成分系の G は

$$
G(T,P,N_1,N_2)\equiv[U(S,V,N_1,N_2)-ST+VP](T,P,N_1,N_2). \tag{12.48}
$$

12.4 相転移と TVN 表示・TPN 表示

図 3.2 (p.51) のように，液体の水に 1 気圧の圧力をかけたままゆっくりと加熱して温度を上げてゆく実験を考える．日常よく見かけるのは，容器に水と空気が入った系であるが[7]，ここで議論しているのは**純粋な水だけからなる系**なので混同しないように注意して欲しい．

最初は図 3.2(i) のように液体の水であった系を温めてゆくと，100℃[8]に達したところで図の (ii) のように水蒸気（気体の水）ができはじめる．この状態では，熱を加えるほど，どんどん水蒸気の割合が増えてゆく．しかし，温度は 100℃ のままである．さらに熱を加え続けると，図 3.2(iii) のように液体の水が減って水蒸気が増えてゆき，やがて (iv) のようにすべてが水蒸気になる．そうなった後もさらに熱を加え続けると，再び温度が上がり始める．このように，温めるなどの操作により液体の状態から気体の状態へと平衡状態が移り変わる現象を，**液相** (liquid phase) から**気相** (gaseous phase) への**相転移** (phase transition) と呼ぶ（詳しくは 15 章）．また，(i) の状態を冷やしていけばやがて氷（固体の水）になるが，そのように，液体の状態から固体の状態へと平衡状態が移り変われば，液相から**固相** (solid phase) への相転移と言う．

---

7) ♠ その場合は，100℃ より低い温度でも，水の一部が空気中に溶け込んだ状態が平衡状態である．このとき，逆に空気の一部も水に溶け込んでいる．すなわち，温度が 0℃ より高く 100℃ より低い間では，空気が溶け込んだ液相の水と，水が溶け込んだ気相の空気が共存している．

8) この例では，なじみ深い摂氏温度で説明する．前に注意したように，摂氏温度と絶対温度は，原点が異なるだけである．

詳しくは 15 章で説明するが，図の (i) のように液体だけ（液相だけ）とか，(iv) のように気体だけ（気相だけ）の平衡状態が実現されるような U, V, N の値の範囲では，U, V, N の値と T, V, N の値と T, P, N の値は，どれも一対一に対応し，平衡状態は U, V, N の値でも T, V, N の値でも T, P, N の値でも，いずれの変数の組を用いても完全に定まる．したがって，U, V, N で熱力学を議論する **$\boldsymbol{UVN}$ 表示**の代わりに T, P, N で熱力学を議論する **$\boldsymbol{TPN}$ 表示**を用いても何も困らない．また，$S(U, V, N)$ にも $F(T, V, N)$ にも $G(T, P, N)$ にも何の特異性もない．

ところが，図の (ii) や (iii) のように，液体と気体が共存する平衡状態が実現されるような U, V, N の値の範囲では，ずっと $T = 100$℃，$P = 1$ 気圧であるから，T, P, N の値は (ii) でも (iii) でも変わらない．しかし U, V, N の値は異なっており，(iii) の方が (ii) よりも U, V が大きい．このように，液体（液相）とか気体（気相）のような異なる「相」が共存する平衡状態が実現されるような U, V, N の値の範囲では，U, V, N の値と T, P, N の値は，多対一対応になる．その結果，U, V, N の値を指定すれば，平衡状態は，水と水蒸気それぞれの物質量も含めて十分に（水と水蒸気がそれぞれどの場所にあるかという点を除くと完全に）定まって，(ii) と (iii) も区別できるのに，T, P, N を指定した場合には (ii) と (iii) の区別がつかなくなる．このように，相転移の近辺の状態については，TPN 表示には不便で不完全な点が出てくることがある．ただし，相転移があればいつもそうなるわけではなく，15 章で説明するように，**一次相転移**と呼ばれる種類の相転移が起こるときに限られる．図 3.2 のような液相・気相の間の相転移は，典型的な一次相転移である．

また，(ii) や (iii) のような平衡状態では，15 章で説明するように，$S(U, V, N)$ は連続的微分可能なのに $G(T, P, N)$ はそうではなくなる．具体的には，T や P について偏微分不可能に，つまり $S(T-0, P, N) \neq S(T+0, P, N)$，$V(T, P-0, N) \neq V(T, P+0, N)$ になる．そのような特異性の強い $G(T, P, N)$ ではあるが，それさえ知っていれば，いつでも逆ルジャンドル変換により $U(S, V, N)$ を（したがってそれを逆に解いた $S(U, V, N)$ も）得ることができるので，**$\boldsymbol{G(T, P, N)}$ の知識だけあれば系の熱力学的性質は完全に決定できる！** その意味で $G(T, P, N)$ も基本関係式であり，12.1 節で述べた**完全な熱力学関数**の 1 つである．したがって，$G(T, P, N)$ を出発点にして熱力学を議論することもできる．T, P, N では状態が指定できないところでは，いつでも UVN 表示や SVN 表示に移れるからだ．これが **$\boldsymbol{TPN}$ 表示**である．

同様に，$F(T,V,N)$ を基本関係式にして，$\boldsymbol{TVN}$ **表示**で熱力学を議論することもできる．一次相転移の近辺の状態については，T,V,N では平衡状態が十分には定まらないという不便で不完全な点が出てくることがあり[9]，その場合には $F(T,V,N)$ は連続的微分可能でなくなる．しかし，いつでも逆ルジャンドル変換により UVN 表示や SVN 表示に移れるから，$F(T,V,N)$ の知識だけあれば系の熱力学的性質は完全に決定でき，$F(T,V,N)$ も完全な熱力学関数の 1 つである．

15 章で述べるように，上記の水の例以外にも，様々な相転移が知られている．相転移が起こるときには，F や G などの完全な熱力学関数のいずれかに特異性が表れる．そして，UVN 表示と SVN 表示以外の表示では，平衡状態が十分には指定できないことが起こりうる．それでも，それらの表示は次章などで見るように解析に便利なことが多いので，頻繁に使われる．

12.5　オイラーの関係式

$G(T,P,N)$ をさらに残りの変数 N についてもルジャンドル変換したらどうなるか？　実は，それをやるとゼロになってしまう．その理由は，本質的には，4.1.3 項で述べたように基本関係式の変数の数が実質的には引数の数よりも 1 つ少ないからである．実際，ルジャンドル変換を試みると，$[G(T,P,N)-N\mu](T,p,\mu)$ の [　] 内が式 (12.39) のために恒等的にゼロになる！

こうなる理由を詳しく見るために，一連のルジャンドル変換の出発点であったエネルギー表示の基本関係式 $U(S,V,N)$ に戻ろう．一般に，関数 $f(x_1,x_2,\cdots)$ が ℓ 次同次関数であれば，その同次性を表す $\lambda^\ell f(x_1,x_2,\cdots) = f(\lambda x_1,\lambda x_2,\cdots)$ を λ で微分した $\ell\lambda^{\ell-1} f(x_1,x_2,\cdots) = f_{x_1}(\lambda x_1,\lambda x_2,\cdots)x_1 + f_{x_2}(\lambda x_1,\lambda x_2,\cdots)x_2 + \cdots$ で $\lambda=1$ とおくと

$$\ell f(x_1,x_2,\cdots) = \sum_i f_{x_i}(x_1,x_2,\cdots)x_i \qquad (12.49)$$

を得る．これを**オイラー** (Euler) **の関係式**と言う．これを 1 次同次関数である

9)　♠TVN 表示の場合には，(ii) や (iii) の状態であれば，T,V,N で平衡状態が十分に定まるが，15.2 節で説明する**三重点**と呼ばれる平衡状態の近辺では，15.7.4 項で説明するように，固相・液相・気相が共存して T,V,N では平衡状態を十分には指定できなくなる．また，固体と液体で体積が同じであるような物質では，三重点以外でも，T,V,N では平衡状態を指定できなくなる．

$U(S,V,N)$ に適用すると，U の偏微分係数が $T,-P,\mu$ になることに注意すれば，

$$U(S,V,N)=T(S,V,N)S-P(S,V,N)V+\mu(S,V,N)N \qquad (12.50)$$

を得る．通常はこれを次のように略記する：

$$U=TS-PV+\mu N. \qquad (12.51)$$

こう書いてしまうと，まるで $U(S,V,N)$ が S,V,N の 1 次式であるかのように見えてしまうが，実際は，式 (12.50) のように，係数である T,P,μ が $S,V,$ N の関数になっているので，$U(S,V,N)$ は単純な 1 次式ではない．ともあれ，式 (12.51) のために，S,V,N のすべてについてルジャンドル変換しようとすると，

$$\begin{aligned}&\big[U-TS+PV-\mu N\big](T,P,\mu)\\&\quad=\big[TS-PV+\mu N-TS+PV-\mu N\big](T,P,\mu)=0\end{aligned} \qquad (12.52)$$

となってしまう！　このように，**熱力学の場合は，完全ルジャンドル変換してはだめで，部分ルジャンドル変換にとどめておく必要がある．**

問題 12.8　基本関係式が式 (5.44) で与えられる光子気体について，式 (12.50) から（変数 N を持たないので）N に関する項を落とした式，$U(S,V)=T(S,V)S-P(S,V)V$ が成り立つことを確かめよ．

なお，一般の基本関係式 $U=U(S,X_1,\cdots,X_t)$ や $S=S(U,X_1,\cdots,X_t)$ に式 (12.49) を適用すると，

$$U=TS+\sum_{k=1}^{t}P_kX_k, \qquad (12.53)$$

$$S=BU+\sum_{k=1}^{t}\Pi_kX_k \qquad (12.54)$$

を得る．また，$F(T,V,N)$ や $G(T,P,N)$ についても，示強変数については 0 次同次式に，示量変数については 1 次同次式になっていたことだけ注意すれば，類似の関係式が導ける．たとえば，式 (12.9) を λ で微分すれば，

$$F(T, V, N) = -P(T, V, N)V + \mu(T, V, N)N \qquad (12.55)$$

を得るし，式 (12.37) を λ で微分すれば式 (12.39) を得る．要するに，**熱力学関数の引数のうちの示量変数についてだけ，それに共役な示強変数とかけ算されて右辺に現れる**のである．これがわかってしまえば，もっと変数が多い場合にも同様な関係式を書き下すのは容易だろう．

補足：ギッブズ-デュエム関係式

エネルギーの自然な変数の値が $S, X_1, \cdots, X_t$ である状態（その示強変数の値は $T, P_1, \cdots, P_t$）と，$S + dS, X_1 + dX_1, \cdots, X_t + dX_t$ である状態（その示強変数の値は $T + dT, P_1 + dP_1, \cdots, P_t + dP_t$ とする）のそれぞれについて式 (12.53) を書き下して差をとれば，d の付いた量の 1 次の精度で $dU = TdS + SdT + \sum_{k=1}^{t}(P_k dX_k + X_k dP_k)$ を得る．これと式 (5.24) を等置して整理すると，

$$SdT + \sum_{k=1}^{t} X_k dP_k = 0 \qquad (\text{たとえば } SdT - VdP + Nd\mu = 0) \quad (12.56)$$

を得る．これを，**ギッブズ-デュエム**（Gibbs-Duhem）**関係式**と呼ぶ．示量変数 $S, X_1, \cdots, X_t$ はまったく独立に変化させることができるのに，**示強変数 $\boldsymbol{T, P_1, \cdots, P_t}$（たとえば $\boldsymbol{T, P, \mu}$）を完全に独立に変化させることは不可能で，この関係式を満たすようにしか変化できない**のだ！　これもまた，示強変数よりも示量変数の方が基本的な変数であることを物語っている．

12.6 様々な熱力学関数

F や G の他にも，U や S を様々にルジャンドル変換すれば，様々な熱力学関数が作れ，そのどれもが**完全な熱力学関数**であり，**基本関係式**を与える．

たとえば，化学でよく使う**エンタルピー**は，$U(S, V, N)$ を V に関してルジャンドル変換したものである：

$$H(S, P, N) \equiv \bigl[U(S, V, N) + PV\bigr](S, P, N). \qquad (12.57)$$

これについても，F や G のときと同様な議論ができる．たとえば，考えている S, P, N の値付近で $H(S, P, N)$ が連続的微分可能な場合には，その 1 次微分は，

$$dH = T(S,P,N)dS + V(S,P,N)dP + \mu(S,P,N)dN \qquad (12.58)$$

となる．ここに現れた偏微分係数

$$T(S,P,N) = \frac{\partial H(S,P,N)}{\partial S},\ V(S,P,N) = \frac{\partial H(S,P,N)}{\partial P},$$
$$\mu(S,P,N) = \frac{\partial H(S,P,N)}{\partial N} \qquad (12.59)$$

はそれぞれ，T, V, μ を S, P, N の関数として表したものであり，エントロピー，圧力，物質量の値が S, P, N であるような状態の，温度，体積，化学ポテンシャルである．特に，**P と N を一定に保つような準静的な定圧過程では，$dH = TdS = d'Q$ となるので，系に流れ込んだ熱量はエンタルピーの変化に等しい**．ちなみに，V と N を一定に保つような準静的な定積過程の場合は，$dU = TdS = d'Q$ となるので，系に流れ込んだ熱量はエネルギーの変化に等しい．

多変数のルジャンドル変換の知識から明らかに，H をさらに S に関してルジャンドル変換すれば G になる．したがって，式 (12.1) に示した構造は，詳しく書くと次のようになる．まず，$S(U,V,N)$ から変形してゆく向きに書くと，

$S(U,V,N)$

↓ U について逆に解く

$U(S,V,N)$ (12.60)

S についてルジャンドル変換 ↙ ↘ V についてルジャンドル変換

$F(T,V,N)$ $H(S,P,N)$

V についてルジャンドル変換 ↘ ↙ S についてルジャンドル変換

$G(T,P,N)$

となる．そして，これらの矢印は，すべて逆向きにも移行できる：

$S(U,V,N)$

↑ S について逆に解く

$U(S,V,N)$ (12.61)

T について逆ルジャンドル変換 ↗ ↖ P について逆ルジャンドル変換

$F(T,V,N) \quad H(S,P,N)$

P について逆ルジャンドル変換 ↖ ↗ T について逆ルジャンドル変換

$G(T,P,N)$

この相関図に現れた関数のどれもが完全な熱力学関数であり，基本関係式を与える．それぞれの熱力学関数の**自然な変数** (natural variables) はこの相関図にあるとおりで，たとえば，F では T,V,N で，G では T,P,N である．それ以外の変数の関数として熱力学関数を表したものは，完全な熱力学関数ではなく，基本関係式を与えない．要するに，完全な熱力学関数である **$U(S,V,\cdots)$ をルジャンドル変換するときに出てきた変数が，ルジャンドル変換して得られた熱力学関数の自然な変数になる**のである．

また，$F(T,V,N)$ や $G(T,P,N)$ について述べたように，**完全な熱力学関数は，その自然な変数について連続である**．逆に言えば，S や U であっても，それぞれの**自然な変数の関数として表されていない場合には，連続とは限らない**．たとえば，15 章で述べるように，気体と液体の間の相転移のとき $S(T,P,N)$ は不連続になる．

エネルギーの自然な変数の数がもっと多い場合に上と同様な議論をすることも，本書の読者にとってはもはや容易だろう．また，$S(U,V,\cdots)$ から出発して同様な議論をすることも容易だろう．そのような一般の場合，ルジャンドル変換すると，特別な呼び名がないような熱力学関数を得ることもあるが，呼び名がなくても自分の目的にとって有用であれば使えばよい．

なお，**完全な熱力学関数はどれも，その自然な変数が状態量であるから，やはり状態量である**．したがって定理 6.2 (p.130) より，ある過程の前後における完全な熱力学関数の差は，その過程がどんなものであったかとは無関係に，最初と最後の平衡状態だけで決まる．

12.7 マクスウェルの関係式

数学の定理 1.2 (p.17) より，もしも $U(S,V,N)$ の 2 階偏微分係数 $\dfrac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$，$\dfrac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$ が両方とも存在して両方とも連続であれば，両者は等しくなる．つまり，微分の順序と変数がはっきりする形で書けば，

$$\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U(S,V,N)}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U(S,V,N)}{\partial S}\right). \qquad (12.62)$$

括弧内はそれぞれ $-P(S,V,N)$，$T(S,V,N)$ であるから，

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}. \qquad (12.63)$$

これは，断物容器にいれた物質について，次のことを言っている．左辺（を T で割ったもの）は，体積を固定して準静的に熱 ($d'Q = TdS$) を加えていったときの圧力の増加率を表す．一方，右辺は，断熱して準静的に体積を増していったときの温度の（負号が付いているから）低下率を表す．このような**一見するとあまり関係がなさそうな 2 つの量が等しいことが予言できる**のである！

これと同様の関係式は，他にもいろいろと得られる．すなわち，微分する変数を V, N に選ぶとか，あるいは，微分される基本関係式を $F(T,V,N)$ や $G(T,P,N)$ や $H(S,P,N)$ にすれば，たくさんの関係式が得られる（下の問題）．つまり，基本関係式（完全な熱力学関数）の 2 階偏微分が（それらが存在して連続なときには）等しいということから，一見するとあまり関係がありそうもない量が等しいことが次々とわかるのだ．そうして得られた関係式たちを，**マクスウェルの関係式** (Maxwell relation) と呼ぶ（狭義には，上で導いたものと下の問題で導くものだけをマクスウェルの関係式と呼ぶ）．

注意して欲しいのは，**これらの不思議な関係式は，物質の種類にも量にもよらずに成り立つ**ことである．このような意外で普遍的な関係式が導けることも，熱力学の偉大な力である．本書の理論体系では，マクスウェルの関係式は要請 II のあまりにも自然な帰結であったから，読者はあまり驚きを感じないかもしれない．しかし，もしもこの関係式が成り立たなかったとしたら，基本関係式は存在しないことになり[10]，熱力学そのものが成り立たないことになる．すなわち，現実の系で，T とか P という，読者が熱力学を知る以前からなじんでいたであろう物理量の間に，**マクスウェルの関係式が成り立っているという事実は，そのなじみ深い物理量たちの背後に熱力学という普遍的な理論構造が存在している傍証**なのである！

問題 12.9 次のマクスウェルの関係式を導け:

10) 基本関係式の存在 ⇒ マクスウェルの関係式の成立だったから，その対偶をとることによってこれが言える．

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N}, \tag{12.64}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}, \tag{12.65}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}. \tag{12.66}$$

12.8 ジュール-トムソン過程

この章で述べたことが最も有用になる場面は次章で一般的に議論するが，ここでは，それとは別の応用例を述べておく．

図 12.1 のように，両端に断熱ピストンが付いている断熱容器を用意する．まず，(a) のように中央に気体を通さない仕切り壁を設け，その左側に，圧力が $P_{\rm H}$，温度が T_i の N mol の気体を入れる．左側のピストンは，この圧力を保つように，圧力に換算してちょうど $P_{\rm H}$ の力（$= AP_{\rm H}$，A はピストンの断面積）を加える．このときの気体の体積を V_i とする．次に，(b) のように仕切り壁を細かい穴があいたもの（たとえば綿の壁）に変えると，気体が徐々に右側に透過する．左側のピストンは，この間も，圧力に換算して $P_{\rm H}$ の力を加え続ける．一方，右側のピストンは，右側に透過した気体の圧力が $P_{\rm L}$ ($< P_{\rm H}$) になるように，圧力に換算してちょうど $P_{\rm L}$ の力（$= AP_{\rm L}$）を加え続ける．(c) のように左側のピストンを押し切ったときの気体の（平衡状態に落ち着いた後の）体積を V_f，温度を T_f とする．このような過程を**ジュール-トム**

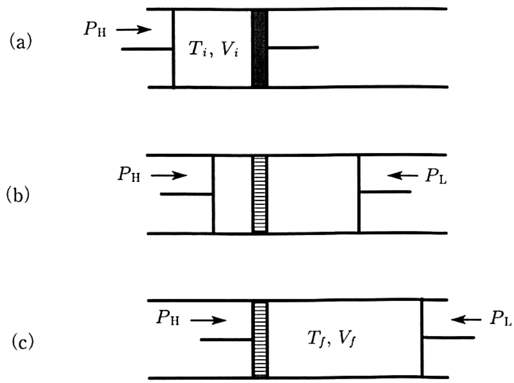


図 12.1 ジュール-トムソン過程の模式図．

ソン過程 (Joule-Thomson process) と言う．このときの T_f がいくらになっているかを求めよう．

(b) の状態では，気体が透過する速さは遅いとはいえ，どんどんマクロ状態が変化してゆくのだから，気体全体は非平衡状態にある[11)]．断熱されているので，エネルギーの変化 $U_f - U_i$ は，ピストンを介して系に行われた仕事の総量に等しい．どちらのピストンにかかる圧力も一定なので仕事の計算は易しく，

$$U_f - U_i = P_{\rm H}V_i - P_{\rm L}V_f. \tag{12.67}$$

もしも気体が理想気体であれば，$U = cRNT$, $PV = RNT$ を代入すれば，この式は $cRN(T_f - T_i) = RN(T_i - T_f)$ を与えるので，$(c+1)(T_f - T_i) = 0$ となり，$T_f = T_i$ とわかる．つまり，**理想気体の場合はジュール-トムソン過程で温度は変わらない．**

しかし，実在の気体は理想気体ではないので，温度は変わる．その場合の T_f を求めるために，上式を

$$U_f + P_{\rm L}V_f = U_i + P_{\rm H}V_i \tag{12.68}$$

と書いてみると，これは，エンタルピー $H = U + PV$ が（途中の状態は非平衡状態で定義できないかもしれないが）最初と最後で等しいことを言っている．もしも圧力変化が微小な値 $dP = P_{\rm L} - P_{\rm H}$ (< 0) であれば，温度変化も微小な値 $dT = T_f - T_i$ であろう[12)]．そのような場合の dT と dP の比

$$\xi_{\rm JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H,N} \tag{12.69}$$

を，**ジュール-トムソン係数**と言う．ここで，ジュール-トムソン過程では，最初と最後で H, N が変わらないことから，「H, N を固定したときの dT と dP の比（の極限)」をとるべきなので，偏微分に添え字 H, N を付けた．

熱力学のパワフルさの典型例として，この係数 $\xi_{\rm JT}$ を，実験的に測りやすい別の量で表してみよう．そうすれば，そのような測りやすい量の測定値の

11) ただし，壁の左側にある部分はほとんど平衡状態と見なせる．このため，(a) で，始状態を平衡状態にするために仕切り壁を気体を通さないものにしておくことは，実は必要なかった．ここでは，考えやすいようにそうしておいた．

12) この仮定が正しいことは，dT と dP の比である $\xi_{\rm JT}$ が式 (12.75) のように発散しない有限の値になることから確認できる．

一覧表を見れば，どの気体がどれだけの温度変化を起こすかが，ジュール-トムソン過程の実験をする前から予言できる．ここでは，そのような量として，13.2 節で説明する「定圧熱容量」C_P と，気体の**膨張係数**

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \tag{12.70}$$

を採ることにしよう．一目瞭然だが，α は，圧力一定のまま温度を上げたときに体積が増す割合（温度を 1 K 上げたときの体積の増し高と，元の体積の比）である．

一般に，S, P, N がわずかに異なる 2 つの状態のエンタルピーの差 $H(S+dS, P+dP, N+dN) - H(S, P, N)$ の 1 次微分は，式 (12.58) より

$$dH = TdS + VdP + \mu dN \tag{12.71}$$

と表せる．この 2 つの状態を，ジュール-トムソン過程の終状態と始状態にとれば，H, N が変わらないから，

$$TdS + VdP = 0 \tag{12.72}$$

が成り立つ．ところで，S を T, P, N で表したとすれば[13]，$dN = 0$ だから，

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} dP \tag{12.73}$$

であるが（式 (1.17) 参照），後述の定圧熱容量 C_P の表式 (13.14) と，マクスウェルの関係式 (12.66) と，膨張係数の定義 (12.70) を用いると，これは

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \alpha V dP \tag{12.74}$$

と書ける．これを式 (12.72) に代入すると，$C_P dT - (\alpha T - 1)\, VdP = 0$. これを $C_P dP$ で割り算して極限をとれば，

$$\xi_{\mathrm{JT}} = \frac{\alpha T - 1}{(C_P/V)} \tag{12.75}$$

を得る．α も C_P も容易に測定できるので，これが，ξ_{JT} を実験的に測りやすい量で表した公式になっている．すなわち，この公式の右辺の諸量に，気体の始状態における値を代入すれば，ξ_{JT} がわかる．

13)　気体が液体になったりしない範囲，すなわち相転移が起こらない範囲で考えているから，これは常に可能である．

理想気体では，$V = RNT/P$ より $\alpha = RN/PV = 1/T$ であるから，$\xi_{\mathrm{JT}} = 0$ になる．すなわち，上でも見たように $T_f = T_i$ である．一方，多くの気体では，室温では $\alpha T > 1$ となっており，$\xi_{\mathrm{JT}} > 0$ になる．すると，$dP = P_{\mathrm{L}} - P_{\mathrm{H}} < 0$ であったから，$dT = T_f - T_i = \xi_{\mathrm{JT}} dP$ も負になり，気体は冷える．しかしもっと高温では，$\alpha T < 1$ となることが多く，$\xi_{\mathrm{JT}} < 0$ になって気体は暖まる．冷えるか暖まるかの境目，すなわち $\xi_{\mathrm{JT}} = 0$ となる温度 T_{JT} を**逆転温度**と呼ぶが，それは式 (12.75) より

$$\alpha T = 1 \tag{12.76}$$

を満たす T として与えられる．$T < T_{\mathrm{JT}}$ であれば気体は冷え，$T > T_{\mathrm{JT}}$ なら暖まるわけだ．

公式 (12.75) を導く際に，たとえばマクスウェルの関係式のような，熱力学なくしては想像すらできない関係式を用いたことに注意して欲しい．この公式がすべての気体について成り立つという実験事実が，熱力学の強大さを如実に物語っている．

なお，ここでは図 12.1 のような理論的な解析がやりやすい状況を想定して分析したが，ジュール・トムソン過程の本質は，気体が高圧の状態から低圧の状態へと断熱変化するところにある．したがって，たとえば，ボンベに入れた高圧の気体のバルブを開けて空気中に気体を放出するケースでも，大気圧は一定だし熱はすぐには大気に伝わらないから，近似的にジュール・トムソン過程と見なすことができる．だから，ボンベの温度が $\xi_{\mathrm{JT}} > 0$ となる温度だったならば，放出される気体は（大気の温度と同じ温度に暖められるまでの間は）冷たくなることがわかる．

第13章 大きな系・小さな系

熱力学では，着目する系よりもずっと大きな系とか，ずっと小さな系を考えると（理論上も実験上も）便利なことが多い．この章ではそれについて基本的なことを説明する．前章と同様に，単純系を仮定する．

13.1 定積熱容量

正確な定義はすぐ下で述べるが，粗っぽく言うと，温度を 1 K 上げるのにどれだけ熱を要するかを，その系の**熱容量** (heat capacity) と言う．その値はどんな条件で熱を加えるかで変わるので，その条件ごとに，○○熱容量というように頭に条件を表す形容詞を付けて呼ぶ．本節では「定積熱容量」を説明する．

堅くて断物の壁で囲まれた系を考える．はじめ，エントロピーの自然な変数の値が U, V, N であるような平衡状態にあったとし，そのときの温度を $T(U, V, N)$ とする．そこにわずかな熱 $d'Q$ を加えてエネルギーを U から $U + d'Q$ に上昇させ，再び平衡状態になるまで待つ．壁が堅くて断物だから V, N は一定に保たれるので，平衡状態に達したときの温度は $T(U + d'Q, V, N)$ となる．したがって，温度を $T(U+d'Q, V, N)-T(U, V, N)$ だけ上げるのに，熱が $d'Q$ だけ必要だったことになる．この比

$$C_V(U, V, N) \equiv \lim_{d'Q \to 0} \frac{d'Q}{T(U + d'Q, V, N) - T(U, V, N)} \tag{13.1}$$

を，U, V, N で指定される状態における**定積熱容量**と呼ぶ.「定積」というのは，体積 V が一定の条件で考えている，という意味である（N も一定だが，これはいわばデフォルトだから，わざわざ「定物質量」とは言わない）．上式は，しばしば

$$C_V \equiv \lim_{d'Q \to 0} \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_{V,N} \tag{13.2}$$

と略記される．ここの dT は，「V, N を一定に保ったまま $d'Q$ だけの熱を加えたときの温度変化」という意味であり，それを明示するために添え字 V, N を付けてある．

この定義で仮定した状況では，$d'Q$ は単純にエネルギーの変化量に等しいので $d'Q = dU$ となり，上式は

$$C_V(U, V, N) = \lim_{dU \to 0} \frac{dU}{T(U + dU, V, N) - T(U, V, N)} = \frac{1}{\dfrac{\partial}{\partial U} T(U, V, N)}$$
$$= 1 \Big/ \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} \tag{13.3}$$

とも書ける．定理 5.3 (p.106) より分母の $T(U, V, N)$ は U の増加関数であるので，

$$C_V(U, V, N) > 0. \tag{13.4}$$

が言える．これは，V, N を一定に保ったまま温度を上げるにはどんな物質でも熱を加えなくてはならない，という直感的には当たり前のことを言っている．

式 (13.3) を様々に変形してみよう．まず，$T(U, V, N)$ が U について強増加している領域を考える．そのような領域では U と T が一対一に対応するので，$C_V(U, V, N)$ は「T $(= T(U, V, N)), V, N$ で指定される状態における定積熱容量」あるいは簡単に「温度 T における定積熱容量」とも言う．それを $C_V(T, V, N)$ と書くと，p.391 公式 (A.1) を用いれば，

$$C_V(T, V, N) = \frac{\partial U(T, V, N)}{\partial T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \tag{13.5}$$

と書き直せる．ただしこの偏微分は，U を **T, V, N の関数として表してから**[1] T で偏微分しなさい，という意味である．あるいは，V, N が一定という条件では $dU = TdS - PdV + \mu dN = TdS$ だから，∂U に代入して，

$$C_V(T, V, N) = T \frac{\partial S(T, V, N)}{\partial T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \tag{13.6}$$

とも書ける．この偏微分は，S を **T, V, N の関数として表してから** T で偏微分しなさい，という意味である．そのような S の表式 $S(T, V, N)$ は，$F(T, V, N)$ から式 (12.12) のように計算できるから，

1)　$T(U, V, N)$ が U について強増加している領域を考えているからそれができる．

$$C_V(T,V,N) = -T\frac{\partial^2 F(T,V,N)}{\partial T^2} \tag{13.7}$$

とも書ける．

一方，U, V, N が相転移が起こる領域にあるときは，U を変化させても $T(U, V, N)$ が一定値に留まることが起こりうる．その場合は，定義式 (13.3) により $C_V(U,V,N)$ は発散する．そのときは，式 (13.5)〜(13.7) も数学的には無意味な式になってしまう．たとえば式 (13.7) について言うと，$F(T,V,N)$ の微係数が $\dfrac{\partial F(T-0,V,N)}{\partial T} > \dfrac{\partial F(T+0,V,N)}{\partial T}$ のように不連続になってしまうので，これ以上微分できず，式 (13.7) は数学的には使えない．しかし，物理では大らかに

$$\text{式 (13.7) の右辺} = -T\lim_{\epsilon\to+0}\frac{1}{\epsilon}\left(\frac{\partial F(T+\epsilon,V,N)}{\partial T} - \frac{\partial F(T-\epsilon,V,N)}{\partial T}\right)$$
$$\to +\infty \tag{13.8}$$

と考えて，『式 (13.3) と一致する「発散する」という結果を与える』と見なす習慣である．式 (13.5) や (13.6) も同様である．これは乱暴に見えるかもしれないが，T をこのような領域に近づけていくと，いずれの公式でも正の無限大に向かって大きくなっていくのが見えるので，さほど悪い見方ではない．物理量が発散するときにはその発散の仕方に物理的意味があるからだ．

こうして，**$C_V(U,V,N)$ と $C_V(T,V,N)$ は常に一致することがわかったので，もはや両者を区別する必要はなく，単に C_V と略記する**ことにする．

C_V は，示量的な量 U を示強変数 T で微分（= 割り算の極限）したものだから，示量的である．これは，物理的には，同じ物質が 2 倍の量だけあれば，温度を 1 K 上げるのに要する熱が 2 倍になるという当たり前のことを言っている．そこで，これを 1 mol あたりに換算した

$$c_V \equiv C_V/N \tag{13.9}$$

を考えれば，これは N に依らなくなり便利である．この c_V を**定積モル比熱**と呼ぶ．同じ平衡状態にある物質を N mol 合わせれば，その定積熱容量は Nc_V になるわけだ．

式 (13.1) からわかるように，体積を一定に保ったまま温度を dT だけ上げるのに必要な熱量 $d'Q$ は，

$$d'Q = C_V dT = Nc_V dT \tag{13.10}$$

と計算できる．つまり，**比熱が大きいほど，また，物質の量が多いほど，温度を変えるのに大きな熱量が必要になる**．これは物理的には当然だ．あるいは，この式を

$$dT = \frac{d'Q}{C_V} = \frac{d'Q}{Nc_V} \tag{13.11}$$

と書いてみると，**同じだけの熱量を与えても，比熱が大きいほど，また，物質の量が多いほど，温度変化が少ない**ことがわかる．これも物理的には当然だ．

例 13.1　1 成分理想気体の定積熱容量は，$U = cRNT$ と式 (13.5) より

$$C_V = cRN. \tag{13.12}$$

したがって定積モル比熱は，$c_V = cR \simeq 8.3c\,\mathrm{J/K \cdot mol}$．たとえば，単原子理想気体の場合には $c = 3/2$ であったから，1 mol の単原子理想気体の温度を 1 K 上げるのに必要な熱は，$(3/2)R \times 1\,\mathrm{mol} \times 1\,\mathrm{K} \simeq 12\,\mathrm{J}$ だとわかる．■

なお，この例で見たように，理想気体の C_V, c_V は温度にも体積にも依らないが，それは理想気体の特殊性であり，普通はこうはならない．たとえば下の問題を解いてみよ：

問題 13.1　光子気体の定積熱容量を求めよ．

問題 13.2　4.5 節の例について，定積熱容量を求めよ．

13.2　定圧熱容量

定積熱容量以外にも，「定圧熱容量」というものがよく使われる．重要なのは，どちらも「温度を 1 K 上げるのにどれだけ熱を要するか」なのに，**熱するときの条件が違うので値が異なる**ことである．

可動なピストンの付いた容器に入った系を考える．平衡状態では，系の圧力 P はまわりの大気の圧力 P_a に等しい．大気の量が十分に多いとすると，P_a は一定値に保たれる．大気と系の間は断熱・断物しておく．今，系を準静的に熱したとする．たとえば，容器を断熱材で作っておいて，内部に電熱線を置いてゆっくりと系を熱すればよい．そうすると，系も大気も常に平衡にあると見

なせるので，$P = P_a =$ 一定である．つまり，圧力を一定に保ったまま熱することになる．このようにして $d'Q$ だけの熱を加えたときの系の温度変化を dT とすると，両者の比

$$C_P \equiv \lim_{d'Q \to 0} \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_{P,N} \tag{13.13}$$

を**定圧熱容量**と呼ぶ．式 (13.2) とは違って，ここの dT は，「$\boldsymbol{P, N}$ **を一定に保ったまま** $d'Q$ だけの熱を加えたときの温度変化」という意味であるので，それを明示するために添え字 P, N を付けた．

ところで，これは準静的過程なので $d'Q = TdS$ である．それを上式に代入すると，

$$C_P = T \frac{\partial S(T, P, N)}{\partial T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} \tag{13.14}$$

とも書ける．この偏微分は，S を T, P, N の関数として表してから T で偏微分しなさい，という意味である．そのような S の表式 $S(T, P, N)$ は，ギッブズの自由エネルギー $G(T, P, N)$ から式 (12.41) により計算できるから，

$$C_P = -T \frac{\partial^2 G(T, P, N)}{\partial T^2} \tag{13.15}$$

とも書ける．もちろん，C_V のときと同様に，相転移が起こる領域では式 (13.13) で定義された C_P が発散することがあり，その場合には，式 (13.14)〜(13.15) は数学的には無意味になる．しかし，そのような場合でも，大らかに，式 (13.14)，(13.15) も「発散する」という同じ結果を与えると見なすのが習慣である．13.1 節で述べたように，それはさほど悪い見方ではない．

C_P は，示量的な量 S を示強変数 T で微分（= 割り算の極限）してまた T をかけたものだから，示量的である．そこで，これを 1 mol あたりに換算した

$$c_P \equiv C_P / N \tag{13.16}$$

を考えれば，これは N に依らなくなり便利である．この c_P を**定圧モル比熱**と呼ぶ．同じ平衡状態にある物質を N mol 合わせれば，その熱容量は Nc_P になるわけだ．式 (13.10), (13.11) に対応する式は，それぞれ次のようになる：

$$d'Q = C_P dT = Nc_P dT, \quad dT = \frac{d'Q}{C_P} = \frac{d'Q}{Nc_P}. \tag{13.17}$$

ところで，C_V のときは V が固定されていたので，加えた熱はすべて U の

上昇に使われた．だから，式 (13.5) のようなわかりやすい表式も成り立った．しかし，定圧熱容量では P が固定されているので，熱を加えて温度が上昇すると，体積が増加する．これは，系が外部系に対して仕事をしたことになるので，せっかく熱の移動で受け取ったエネルギーの一部が，外部系に渡されてしまう．このため，**式 (13.5) の中の V をすべて P に置き換えたような単純な式は成り立たず**，次のようになる（下の問題）：

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,N} + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}. \tag{13.18}$$

右辺第 2 項が，系が外部系に仕事をするために余分な熱が必要になって出てきた項である．このように，**同じだけ温度を上昇させるのに，定圧のときの方が余分に熱が要る**ため，一般に $C_P \geq C_V$ が成立する（ここでは直感的に説明したが，14.3.2 項にて証明を与える）．これと式 (13.4) を合わせると，

$$C_P \geq C_V > 0 \tag{13.19}$$

が言えることになる．

例 13.2　理想気体の C_P は，式 (13.18) に $U = cRNT, V = RNT/P$ を代入して（あるいは (13.15) に問題 12.7 (p.268) の解を代入して），

$$C_P = (c+1)RN \tag{13.20}$$

となるので，式 (13.12) の C_V との関係は，

$$C_P - C_V = RN,\ C_P/C_V = 1 + 1/c = \gamma \quad \text{for 理想気体}. \tag{13.21}$$

γ は式 (5.40) のような定数だったから，たとえば単原子理想気体ならば $C_P/C_V = 1 + 2/3 = 5/3$ である．■

このように，**式 (13.2) と (13.13) は $\dfrac{d'Q}{dT}$ という同じ割り算の表式を使ってはいるものの，それぞれの括弧の右下に明記されている T を変化させるときの条件の違いから，まったく違う値になる**．熱力学ではそういうことがよくあるので，注意して欲しい．

問題 13.3　式 (13.18) を示せ．

13.3 溜

13.3.1 熱浴

実験室の中で，$N = 1\,\mathrm{mol}$ の気体の熱力学的性質を測っているとしよう．この気体が入った容器の壁は透熱壁だとすると，まわりの空気と熱をやりとりする．それによる空気の温度変化 ΔT_{air} を見積もろう．気体と空気の定積モル比熱は同じ程度の大きさ ($c_V \sim c_V^{\mathrm{air}}$) だとする．実験室は一辺 10 m の立方体だとすると，状態方程式 (5.42) より，実験室の中にはおよそ $N_{\mathrm{air}} \sim 4 \times 10^4\,\mathrm{mol}$ もの空気分子があることになる．容器内の気体とまわりの空気で熱をやりとりした結果，容器内の気体の温度が ΔT だけ変化したとしよう．このとき，空気の温度変化 ΔT_{air} は，式 (13.11) より

$$\left|\frac{\Delta T_{\mathrm{air}}}{\Delta T}\right| \sim \frac{N}{N_{\mathrm{air}}} \sim \frac{1\,\mathrm{mol}}{4 \times 10^4\,\mathrm{mol}} \sim 3 \times 10^{-5} \tag{13.22}$$

となるから，ΔT よりはるかに小さい．たとえば $\Delta T = +4\,\mathrm{K}$ とすると，$\Delta T_{\mathrm{air}} \sim -10^{-4}\,\mathrm{K}$ であり，ほとんど実験誤差の範囲内である．したがって，まわりの空気は，容器内の気体に熱を与えたり奪ったりするものの，自分自身の温度はほとんど変化しないと見なせる．

上記の ΔT の計算は，たとえ空気が途中で非平衡になったとしても，最初と最後の平衡状態における温度の差の表式として有効であるが，もしも熱のやりとりが空気にとって準静的であれば，空気がずっと平衡状態にあると見なせて何かと便利である．その場合，空気は，着目する系（今の場合は容器内の気体）に熱を与えたり奪ったりするものの，(i) 自分自身はずっと平衡状態にあると見なせて，(ii) 自分自身の温度はほとんど変化しないと見なせることになる．10.2 節で述べたように，この両方の条件を満たす系を，**熱浴** (heat bath) とか**熱溜** (heat reservoir) と呼ぶ．

一般に，ある系 B が条件 (ii) を満たすための条件は次のように導ける．$d'Q$ だけの熱のやりとりの結果生ずる，B の温度変化 dT_{B} と着目系の温度変化 dT の比は，もしもそれぞれの体積が一定と見なせるならば，式 (13.11) より

$$\left|\frac{dT_{\mathrm{B}}}{dT}\right| = \frac{N c_V}{N_{\mathrm{B}} c_{V\mathrm{B}}}. \tag{13.23}$$

ただし，$N_{\mathrm{B}}, c_{V\mathrm{B}}$ は，B の物質量と定積モル比熱である．あるいは，もしもそれぞれの圧力が一定と見なせる条件で実験を行うならば，

$$\left|\frac{dT_{\rm B}}{dT}\right| = \frac{Nc_P}{N_{\rm B}c_{P{\rm B}}}. \tag{13.24}$$

これらの式の右辺が十分小さくなることが，B が上記の (ii) を満たすための条件である．したがって，**B が着目する系に比べて十分大きな物質量をもつか，十分大きな比熱を持つか，あるいはその両方であればよい．**

また，15 章で述べるように，氷が水になるような一次相転移が起こるときには，エネルギーを加えても（氷と水の比率が変わるだけで）温度が変わらないということがある．これは，その温度で比熱が発散することを意味する．それを利用すれば，その特定の温度に固定された熱浴が実現できる．たとえば，溶けかかった氷水は，氷水にとって準静的な実験に関しては，$T =$ [氷が水になる一次相転移の温度] $\simeq 273\,{\rm K} \simeq 0$℃ の熱浴と見なせる．一方，任意の温度の熱浴を作りたかったら，物質量の方を多くするのが簡単である．

13.3.2　大きな系の示強変数の変化

式 (13.23), (13.24) が語るように，B が**熱浴と見なせるかどうかは，あくまで着目系との相対的な関係で決まる．**たとえば上の例では実験室の空気は熱浴と見なせたが，一方，実験室全体の冷房の問題を考えるときには，実験室が着目系になり顕著な温度変化を起こしたい対象であるから，決して熱浴ではない．その場合の熱浴は，外気になる．このような物理をきちんと理解した後であれば，大きな系が熱浴になることを次のような簡易的な論法で論じてもよい：系のサイズを λ 倍すると，示強変数である T の値は変わらないのに，示量変数の値は λ に比例して大きくなるから，微係数の値は

$$\frac{\partial}{\partial U}T(U,V,N) \to \frac{\partial}{\partial(\lambda U)}T(\lambda U,\lambda V,\lambda N) = \frac{1}{\lambda}\frac{\partial}{\partial U}T(U,V,N) \tag{13.25}$$

のように $1/\lambda$ 倍になる．したがって，系のサイズを大きくすれば，微係数はいくらでも小さくなる．つまり，少しぐらいエネルギーが出入りしても温度は変わらない．こうして，大きな系が熱浴になることが再確認できた．

この簡易的な論法によれば，体積変化や物質量変化がある場合の温度変化も簡単に論じられる．すなわち，その場合の T の変化の割合である $\dfrac{\partial}{\partial V}T(U,V,N)$ や $\dfrac{\partial}{\partial N}T(U,V,N)$ も，λ に反比例することが言えるので，系のサイズを大きくすれば，少しぐらい体積や物質量が変化しても温度は変わらないようになる．要するに，大きな系は，U,V,N のどれが少しぐらい変化しても温度は変わらないのである．

さらに，圧力 P や化学ポテンシャル μ についても，大きな系では，U, V, N のどれが少しぐらい変化しても変わらないことが同様な議論で示せる．さらに，もっと一般に，エントロピーの自然な変数が $U, X_1, X_2, \cdots$ であるような系の示強変数 $T, P_1, P_2, \cdots$ のすべてについて，$U, X_1, X_2, \cdots$ のどれが少しぐらい変化しても変わらないことが同様な議論で示せる．要するに，**大きな系は，示量変数が少しぐらい変化しても示強変数の値は変わらない**のである．

着目系を，このような大きな系 B と適当な「壁」を介して接触させて，B にとって準静的になるように実験を行えば，着目系の任意の示強変数を（着目系が平衡になるたびに）一定値に保つことができる．たとえば，熱の交換だけを許すように接触させれば，（平衡になるたびに）温度は B の温度と一致するので，一定値に保たれる．このとき，B を「熱浴」または「熱溜」と呼ぶわけだ．また，可動壁を介して接触させれば（平衡になるたびに）圧力は B の圧力と一致し，一定値に保たれる．このとき，B を**圧力溜** (pressure reservoir) と呼ぶ．さらに，粒子のやりとりが可能になるように接触させれば（平衡になるたびに）化学ポテンシャルは B の化学ポテンシャルと一致し，一定値に保たれる．このとき，B を**粒子溜** (particle reservoir) と呼ぶ．このように，大きな系は**溜** (reservoir) として利用できるのである．

13.4 熱浴に浸かった系

2 つの部分系 1,2 より成る複合系が，別の系 B と熱接触している（堅くて断物の透熱壁を介して B と接している）ケースを考える．部分系 1,2 の間は可動壁で仕切られているとする．このとき何がいえるか？　本節の前半では複合系のエントロピーの自然な変数が U, V の 2 変数だけだとして要点を説明し，後半で一般的な結果を述べる．

13.4.1 エントロピー最大の原理とエネルギー最小の原理

この複合系の平衡状態を求めるには，基本的には次のようにすればよかった：全体系 ＝ 部分系 1 ＋ 部分系 2 ＋ B，という孤立系について，全エネルギー $U_{\rm tot} = U^{(1)} + U^{(2)} + U_{\rm B}$ が一定という条件の下で，それぞれの系のエントロピーの和（局所平衡エントロピー）$S^{(1)} + S^{(2)} + S_{\rm B}$ が最大になるような $U^{(1)}, U^{(2)}, V^{(1)}$ の値を求める．すなわち，$U_{\rm tot}$ と複合系の体積 $V = V^{(1)} + V^{(2)}$ と B の体積 $V_{\rm B}$ の値が与えられたとき，

$$\begin{aligned}\widehat{S}_{\rm tot} &\equiv S^{(1)}(U^{(1)},V^{(1)})+S^{(2)}(U^{(2)},V^{(2)})+S_{\rm B}(U_{\rm B},V_{\rm B})\\&=S^{(1)}(U^{(1)},V^{(1)})+S^{(2)}(U^{(2)},V-V^{(1)})\\&\quad+S_{\rm B}(U_{\rm tot}-U^{(1)}-U^{(2)},V_{\rm B})\end{aligned}\tag{13.26}$$

が最大になるような $U^{(1)},U^{(2)},V^{(1)}$ の値を求めれば，それが平衡値 $\bar{U}^{(1)}$, $\bar{U}^{(2)},\bar{V}^{(1)}$ であり，そのときの最大値が全体系のエントロピーの値になる：$\max\widehat{S}_{\rm tot}=S_{\rm tot}$. これがエントロピー最大の原理（要請 II-(v)）であった.

一方，エネルギー表示では次のようになる．$S^{(1)}+S^{(2)}+S_{\rm B}$ の値が，全体系が平衡状態にあるときのエントロピーの値 $S_{\rm tot}$ に等しい，という条件の下で，それぞれの系のエネルギーの和 $U^{(1)}+U^{(2)}+U_{\rm B}$ が最小になるような $S^{(1)},S^{(2)},V^{(1)}$ の値を求める．すなわち，$S_{\rm tot}$ と複合系の体積 $V=V^{(1)}+V^{(2)}$ と B の体積 $V_{\rm B}$ を与えられた値に固定したときに，

$$\begin{aligned}\widehat{U}_{\rm tot} &\equiv U^{(1)}(S^{(1)},V^{(1)})+U^{(2)}(S^{(2)},V^{(2)})+U_{\rm B}(S_{\rm B},V_{\rm B})\\&=U^{(1)}(S^{(1)},V^{(1)})+U^{(2)}(S^{(2)},V-V^{(1)})\\&\quad+U_{\rm B}(S_{\rm tot}-S^{(1)}-S^{(2)},V_{\rm B})\end{aligned}\tag{13.27}$$

が最小になるような $S^{(1)},S^{(2)},V^{(1)}$ の値を求めれば，それが平衡値 $\bar{S}^{(1)},\bar{S}^{(2)}$, $\bar{V}^{(1)}$ であり，そのときの最小値が全体系のエネルギーの値になる：$\min\widehat{U}_{\rm tot}=U_{\rm tot}$．これがエネルギー最小の原理（p.173 定理 8.4）であった.

式 (13.26) の最大値や (13.27) の最小値を求めるには，一般には，系だけでなく B の基本関係式も知っている必要がある．ところが実は，B が熱浴と見なせる場合ならば，**熱浴の情報は，温度が何 K であるかということ以外には，まったく必要ない**．これは物理的には当然だ．熱浴は，系から見れば熱しかやりとりできない相手なのだから，その詳細な性質が影響するはずがないからだ．本節ではこの事実をきちんと示し，それを用いて様々な有用な結果を導く.

13.4.2　ヘルムホルツの自由エネルギー最小の原理

まず，熱浴 B のサイズが系よりもずっと大きい場合について考えよう．全体系も系よりずっと大きくなるから，示量的な量であるエントロピーについては，$S_{\rm tot}\gg S^{(1)}+S^{(2)}\ (\equiv S)$ という不等式が成立する．したがって，式 (13.27) の $U_{\rm B}$ は，$S^{(1)}+S^{(2)}$ について展開して，1 次までとれば十分であ

る[2)]．すなわち，

$$U_{\rm B}(S_{\rm tot}-S^{(1)}-S^{(2)},V_{\rm B})=U_{\rm B}(S_{\rm tot},V_{\rm B})-(S^{(1)}+S^{(2)})T_{\rm B}(S_{\rm tot},V_{\rm B}) \tag{13.28}$$

としてよい．ここで，熱浴の温度は一定（$S^{(1)},S^{(2)}$ に依らない）と見なせるのだからそれを単に $T_{\rm B}$ と書くと，式 (13.27) は

$$\begin{aligned}\widehat{U}_{\rm tot}=&\left[U^{(1)}(S^{(1)},V^{(1)})-S^{(1)}T_{\rm B}\right]\\&+\left[U^{(2)}(S^{(2)},V^{(2)})-S^{(2)}T_{\rm B}\right]+U_{\rm B}(S_{\rm tot},V_{\rm B})\end{aligned} \tag{13.29}$$

となる．この式の $U_{\rm B}$ の項は $S^{(1)},S^{(2)},V^{(1)}$ に依存しないので，最小値を求めるときには定数にすぎず，落としてよい．また，$[\cdots]$ 内はちょうど U から F へのルジャンドル変換の形をしているので，ルジャンドル変換を実行すると，上式（から $U_{\rm B}$ の項を落としたもの）は，$F^{(1)}(T_{\rm B},V^{(1)})+F^{(2)}(T_{\rm B},V^{(2)})$ となる[3)]．我々は，平衡状態においては $T^{(1)}=T^{(2)}=T_{\rm B}$ であることを知っているので，その共通の温度を単に T と記すと，結局，与えられた T $(=T_{\rm B})$, V $(=V^{(1)}+V^{(2)})$ のもとで，

$$\widehat{F}\equiv F^{(1)}(T,V^{(1)})+F^{(2)}(T,V^{(2)})=F^{(1)}(T,V^{(1)})+F^{(2)}(T,V-V^{(1)}) \tag{13.30}$$

が最小になる状態が平衡状態ということになる[4)]．そして，その平衡状態においては，式 (13.29)（から $U_{\rm B}$ の項を落としたもの）は，すべてが平衡値に置き換わって

$$\begin{aligned}&\left[\bar{U}^{(1)}-\bar{S}^{(1)}T\right]+\left[\bar{U}^{(2)}-\bar{S}^{(2)}T\right]\\&=\left[(\bar{U}^{(1)}+\bar{U}^{(2)})-T(\bar{S}^{(1)}+\bar{S}^{(2)})\right]=U-TS\end{aligned} \tag{13.31}$$

となる．これは複合系 $1+2$ の F に他ならないので，$\min\widehat{F}=F$ だとわかる．

ここでの議論は容易に一般化できるので，**ヘルムホルツの自由エネルギー最小の原理**と呼ばれる次の定理を得る：

---

2) ♠ 正確に言うと，$y_{\rm tot}\equiv S_{\rm tot}/V_{\rm B}, y^{(i)}=S^{(i)}/V_{\rm B}$ とおき，$U_{\rm B}(S_{\rm tot}-S^{(1)}-S^{(2)},V_{\rm B})=V_{\rm B}u(y_{\rm tot}-y^{(1)}-y^{(2)})$ の u を $y^{(1)}+y^{(2)}$ について展開して 1 次までとる．$y^{(i)}$ は $V_{\rm B}$ を大きくすればいくらでも小さくなる．

3) ルジャンドル変換では，$[\cdots]$ 内の量をどの変数の関数として表すかを変えているだけだから，値は変わっていないことに注意．

4) 和の各項は，それぞれの部分系が引数の温度と体積の値をもって平衡状態にあるときのヘルムホルツの自由エネルギーである．

定理 13.1　ヘルムホルツの自由エネルギー最小の原理：温度 T の熱浴と熱接触する複合系は，どの部分系も単純系になるように分割したときに，与えられた条件の下で，すべての単純系が平衡状態にあって，かつ

$$\widehat{F} \equiv \sum_i F^{(i)}(T, X_1^{(i)}, X_2^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)}) \tag{13.32}$$

が最小になるときに，そしてその場合に限り，平衡状態にある．そのときの複合系のヘルムホルツの自由エネルギーは，$\widehat{F}$ の最小値に等しい：

$$\text{複合系の } F = \min_{\text{許される範囲の } \{X_1^{(i)}, X_2^{(i)}, \cdots\}_i} \widehat{F}(T, \{X_1^{(i)}, X_2^{(i)}, \cdots\}_i). \tag{13.33}$$

あるいは，式 (3.35) のような書き方をすれば，

$$F(T, X_1, \cdots, X_t; C_1, \cdots, C_b) \le \sum_i F^{(i)}(T, X_1^{(i)}, X_2^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)})$$

(等号は平衡状態) (13.34)

となる．

上記の導出では，B が系よりもずっと大きいとしたが，系から見ると，B は熱を交換するだけであり，その温度が常に一定値に保たれてさえいれば，系の平衡状態は B のサイズに無関係である．したがって，B は大きくなくても熱浴でさえあれば，この定理は成り立つ．

この定理（あるいはその具体例，式 (13.30)）を見ると，明らかに熱浴の基本関係式は不要である．熱浴はその温度さえわかっていればすむのである．さらに，式 (13.27) では $S^{(1)}, S^{(2)}, V^{(1)}$ の様々な値について最小値を求める必要があったのが，式 (13.30) では $V^{(1)}$ の様々な値について最小値を求めるだけで済み，ずっと楽である．これは，$T^{(1)} = T^{(2)} = T_{\rm B}$ $(\equiv T)$ という情報が，この定理にはあらかじめ組み込まれているからである（もしも $S^{(1)}, S^{(2)}$ の値も知りたかったら，$F^{(1)}(T, V^{(1)}), F^{(2)}(T, V^{(2)})$ をそれぞれ T で微分した式に，求めた $V^{(1)}, V^{(2)}$ の値を代入すればよい）．

このように，**熱浴に浸かった系の平衡状態を求めるにはヘルムホルツの自由エネルギー最小の原理を用いるのが便利**である．前章で，「TVN 表示に移って F を使って解析することの利点は温度が一定であるときに便利だからだ」

と述べたが，それはこのことを指している．

なお，式 (13.33) において，Tは固定して他の変数の様々な可能性について最小値を求めていることをもう一度注意しておく．式 (13.34) についても，両辺で T は共通である．**両辺で T を異なる値にしてしまったら，もはやこのような不等式は成り立たない**のである．

問題 13.4 式 (13.27) だけを見て，上記の定理を自分で導いてみよ．

問題 13.5 問題 12.5 (p.265) において，基本関係式が (4.37) で与えられる系のヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V)$ を求め，問題 12.6 (p.265) においては，基本関係式が (3.3) で与えられる系のヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V, N)$ を求めた．これらの結果を用いて次の問題を解け：透熱・断物の堅い材料でできた容器が，透熱・断物の可動壁で部分系 1,2 に仕切られており，1 の方には基本関係式が (4.37) であるような物質を入れ，2 の方には基本関係式が (3.3) であるような物質を入れた．この複合系 $1+2$ を，温度 T の熱浴に浸けて十分長い時間放っておいたら，平衡状態に達した．このときの 2 の体積を，ヘルムホルツの自由エネルギー最小の原理を用いて求めよ．

13.4.3 2 つの系の間の平衡条件

8.3 節において，2 つの系の間の平衡条件を，示強変数の値が一致する，という形で表した．示強変数の値はどんな表示をとろうが同じなので，**そこで導いた平衡条件は，TVN 表示でも（他のどんな表示でも）成り立つ**．しかし，実際にその平衡条件を用いて平衡状態を決定しようとすると，その労力は異なる．

たとえば式 (8.10) は，UVN 表示では

$$T^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) = T^{(2)}(U - U^{(1)}, V - V^{(1)}, N^{(2)}), \tag{13.35}$$

$$P^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) = P^{(2)}(U - U^{(1)}, V - V^{(1)}, N^{(2)}) \tag{13.36}$$

となる．この場合，$N^{(1)}, N^{(2)}$ は与えられているので，未知数は $U^{(1)}, V^{(1)}$ の 2 変数である．ところが TVN 表示では

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad (\equiv T), \tag{13.37}$$

$$P^{(1)}(T, V^{(1)}, N^{(1)}) = P^{(2)}(T, V - V^{(1)}, N^{(2)}) \tag{13.38}$$

となり，未知数は $V^{(1)}$ だけなので，解くのがずっと簡単になる．この計算に用いる $P^{(i)}(T, V^{(i)}, N^{(i)})$ の表式は，TVN 表示の基本関係式である $F^{(i)}$ を $V^{(i)}$ で偏微分すれば求まる．

このように，**8.3 節の平衡条件を使う場合でも，考察している系の状況（どんな溜と接触しているか）に応じて最適な表示を用いた方が，計算が簡単になる**のである．

問題 13.6 問題 13.5 (p.293) を，8.3 節の平衡条件を TVN 表示したものを用いて解け．

13.4.4 熱浴に浸かった系の最大仕事

熱浴に浸かっている系に，外部系に対してできるだけ多くの仕事 W をさせることを考える．もしも，系から外部系に流れるエネルギーの一部が仕事ではなくて熱の形態をとったとしたら，その分だけ W は小さくなる．そこで，外部系と系 + 熱浴との間は断熱して，系から直接はもちろんのこと，熱浴を経由しても，外部系には熱が流れ込まないようにする．たとえば，

例 13.3 ピストン付きの透熱容器のピストンを留め金で固定して，高圧力の気体を入れ，熱浴に浸しておく．ピストンの先は，断熱材でできた棒で外部系につなげておく．外部系と熱浴の間も断熱しておく．留め金をはずすと，気体が膨張するので，外部系に対して仕事ができる．■

このときの W の供給源は，着目系の始状態と終状態のエネルギーの差 $U_{始} - U_{終}$ と，熱浴から系に流れ込む熱 Q である．すなわち，それぞれの量の定義される向き（符号）に注意すると，全系（着目系 + 熱浴 + 外部系）のエネルギー保存則から，

$$W = U_{始} - U_{終} + Q. \tag{13.39}$$

また，系が熱を交換する相手である熱浴は常に平衡状態にあると見なせるのだから，定理 9.7 (p.193) より，

$$S_{終} - S_{始} \geq \int_{始状態}^{終状態} \frac{d'Q}{T_{\mathrm{B}}} = \frac{1}{T_{\mathrm{B}}} \int_{始状態}^{終状態} d'Q = \frac{Q}{T_{\mathrm{B}}}. \tag{13.40}$$

これを式 (13.39) に代入すると，

$$W \le (U_{始} - T_{\rm B}S_{始}) - (U_{終} - T_{\rm B}S_{終}). \tag{13.41}$$

ところで，たとえこの過程の途中では系が非平衡状態になって温度が定義できなくても，始状態と終状態は平衡状態なので系の温度 T が定義できて，しかも平衡条件から $T = T_{\rm B}$ である．これを代入して，

$$W \le (U_{始} - TS_{始}) - (U_{終} - TS_{終}). \tag{13.42}$$

これは始状態と終状態の F の値の差に等しい．こうして，**最大仕事の原理**と呼ばれる次の定理が得られた：

定理 13.2　最大仕事の原理（熱浴に浸かっている場合）：熱浴と熱だけやりとりできる系が，外部系に対してする仕事 W の上限値は，系のヘルムホルツの自由エネルギーの減少分に等しい：

$$W \le F_{始} - F_{終}. \tag{13.43}$$

導き方からわかるように，等号は，たとえば p.194 の条件 (i), (ii) を満たす過程であれば成立する．

素朴には，$W \le U_{始} - U_{終}$ となりそうに思うかもしれない．そうならずに

$$W \le F_{始} - F_{終} = U_{始} - U_{終} + T(S_{終} - S_{始}) \tag{13.44}$$

となるので，たとえば気体を膨張させてピストンを動かす場合には，$S_{終} > S_{始}$ だから，素朴な $U_{始} - U_{終}$ よりも多くの仕事ができる！　こうなる理由は，系と熱浴の間に熱という形態でのエネルギーのやりとりがあるからである．それを勘定すると，結局仕事として取り出せるのは，U の減少分ではなくて F の減少分になるというのだ．このことからして，**F というのは，いわば「熱浴に浸かっているという条件下での自由に使えるエネルギー」とも解釈できる**．これから，「自由エネルギー」という名前が付いたのである．

また，上式の不等号の由来は，導き方からわかるように，またしてもエントロピー増大則である．このように，エントロピー増大則は，マクロ系を用いてできることとできないことの間の境界線を引くときに主役を演ずる基本的な定理なのである．

なお，手元にある教科書を見ると，上記の定理を（温度をずっと一定に保つ

という本書で定義した意味での）等温過程についてだけ述べているものが少なくなかった．しかし，ここで導いたように，系が熱浴に浸かってさえいれば，**途中では，系が熱浴の温度と異なる温度になってもよいし系が非平衡状態になって温度が定義できなくてもよい**．ということは，途中では熱浴に接触していようがいまいが関係ないから，**途中では熱浴と接触していなくてもこの定理は成り立つ**．このように，上記の定理は等温過程でなくても成り立つ一般的な定理なのである．

問題 13.7　式 (13.39) だけを見て，上記の定理を自分で導いてみよ．

問題 13.8　今までに具体例として登場した様々な系のなかから好きなものを選び，熱浴に浸かった場合の最大仕事を，上記の定理を用いて計算してみよ．

13.5　様々な熱力学関数の最小原理と最大仕事の原理

溜と着目系との接触の仕方には，熱接触以外にも様々なケースがありうる．それぞれについて 13.4.2 項と同様の議論を行えば，様々な熱力学関数の最小原理が得られる．たとえば，

定理 13.3　ギッブズの自由エネルギー最小の原理：温度 T の熱浴と熱だけを通す「壁」を介して接触すると同時に，圧力 P の圧力溜と断熱断物の可動壁を介して接触している（あるいは熱浴かつ圧力溜であるような系と断物透熱可動壁を介して接触している）複合系は，どの部分系も単純系になるように分割したときに，与えられた条件の下で，すべての単純系が平衡状態にあって，かつ

$$\widehat{G} \equiv \sum_i G^{(i)}(T, P, X_2^{(i)}, X_3^{(i)}, \cdots) \tag{13.45}$$

が最小になるときに，そしてその場合に限り，平衡状態にある．そのときの複合系のギッブズの自由エネルギーは，$\widehat{G}$ の最小値に等しい：$\min \widehat{G} = G$.

定理 13.4　エンタルピー最小の原理：圧力 P の圧力溜と断熱断物可動壁を介して接触するような複合系は，どの部分系も単純系になるように分割したときに，与えられた条件の下で，すべての単純系が平衡状態にあって，かつ

$$\widehat{H} \equiv \sum_i H^{(i)}(S^{(i)}, P, X_2^{(i)}, \cdots) \tag{13.46}$$

が最小になるときに，そしてその場合に限り，平衡状態にある．そのときの複合系のエンタルピーは，$\widehat{H}$ の最小値に等しい：$\min \widehat{H} = H$.

このように，一般に次のことが言える[5)]：

定理 13.5　熱力学関数最小の原理（一般の場合）：溜に浸かった系の平衡状態は，溜とやりとりできる変数に関して U をルジャンドル変換して得られる熱力学関数の和が最小の状態である．

ヘルムホルツの自由エネルギーのときと同様の理由で，このような熱力学関数を用いて分析すると非常に便利である．熱力学で様々な熱力学関数が使われる理由はここにある．

♠ **補足**：F 以外の熱力学関数と最大仕事の原理

F 以外の熱力学関数についても，13.4.4 項と同様にして最大仕事の原理を導くことができる．たとえば，

定理 13.6　最大仕事の原理（熱浴と圧力溜に浸かっている場合）：熱浴かつ圧力溜であるような系と断物透熱可動壁を介して接触している系が，堅い壁を介して外部系になす（電磁気的仕事などの）仕事 W の上限値は，系のギッブズの自由エネルギーの減少分に等しい：

$$W \leq G_{\text{始}} - G_{\text{終}}. \tag{13.47}$$

5)　詳しく書くと定理 13.1 (p.292) のような表現になるが，ここではわかりやすい表現にした．

これが，「自由エネルギー」という名前の由来になっている．このように，一般に次のことが言える：

> **定理 13.7　最大仕事の原理**（一般の場合）：溜と接触する系が，溜とはやりとりできない種類の仕事をやりとりする外部系に対して，成しうる仕事の最大値は，溜とやりとりできる相加変数に関して U をルジャンドル変換して得られる熱力学関数の減少分に等しい．

問題 13.9　今までに具体例として登場した様々な系のなかから好きなものを選び，熱浴と圧力溜に浸かった場合の最大仕事を，上記の定理を用いて計算し，熱浴だけに浸かっている場合と比較せよ．

13.6　示強変数の測定器

ここまでは，熱浴などの溜が有用であることを見てきたが，溜を実現する典型的な方法は，着目系よりもずっと大きな系を用いることであった．今度は反対に，着目系よりもずっと小さな系が有用になる典型例を紹介する．それは，測定器に使えるということである．

13.6.1　平衡状態の示強変数の測定法

たとえば，ある系の温度を測りたいとする．そのためには，熱力学的性質がよくわかっている系 M と熱接触させて平衡になるまで待ち，M の温度を（後述のように体積を測るなどの方法で）測ればよいはずだ．平衡ではこれは系の温度と一致するからだ．ところが単純にこれを行うと，M と交換した熱の分だけ系の温度が変化してしまい，測定値として得られるのは，その変化した後の温度になってしまう．できれば，系の温度を値を変えることなしに測りたい．

これを実現するためには，M を着目系よりもずっと小さくすればよい．そうすれば，系の大きさの大小で言えば，着目系が 13.3.1 項における熱浴に相当し，M が 13.3.1 項における着目系に相当することになる．そのため，わずかな熱の交換で M の状態は大きく変わるのに，着目系の温度は（他の示強変数の値も）ほとんど変わらない．こうして，系の温度を，値をほとんど変えることなしに測ることができる．このような系 M が**温度計**である．

具体的には，温度計に使う物質も，温度を指し示す「メーター」も，様々なタイプがある．一例を挙げると，

例 13.4 気体を容器に閉じ込めて，自由に動くふたを付けておけば，圧力 P はいつも大気圧 P_a ($\simeq 1$ 気圧) と同じ値に保たれる．そこで，基準点としてたとえば（水の三重点の温度である）273.16 K のときの体積を測ってそれを V_0 とすると，もしもこの気体が理想気体であれば，$PV = RNT$ より，

$$T = 273.16\ \mathrm{K} \times \frac{V}{V_0} \tag{13.48}$$

となる．したがって，体積 V（それはふたの位置からわかる）を測れば温度 T がわかる．大気圧が日々変動するのがいやなら，ふたのある部分を真空容器で包み，ふたにかかる重力を大気圧の代わりに利用するなどすれば精度が上がる．そうすれば，ふたをできるだけ軽くすることにより，気体の圧力が低い状態で動作するようにもできる．実在の気体は，（同じ温度であれば）圧力が下がるほど分子間の平均距離が大きくなって分子同士が衝突する確率が減るので，理想気体に近づく．この点からも，このようにした方が精度が上がる．■

この例にあげた**気体温度計**は，実際に作ることができる．そしてそれは，上述のようにうまく条件を選べば，良い精度で**理想気体温度計**と見なせる．日常生活では様々なタイプの温度計が活躍しているが，どれも理想気体温度計と（K に換算したときに）同じ温度を指し示すように較正(こうせい)されている．したがって，**本書で $T \equiv \dfrac{\partial U}{\partial S}$ として定義した温度は，日常生活で用いる温度と（K に換算したときに）一致する．**

他の示強変数の測定器も同様にして作れる．すなわち，示量変数 X_k に共役な示強変数 P_k の値を測りたければ，熱力学的性質がよくわかっている小さな系 M と X_k をやりとりできるように接触させて平衡になるまで待ち，M の方の P_k の値を（体積をはかるなどの）適当なやり方で測ればよい．M を着目系よりもずっと小さいものにすることにより，着目系の P_k や他の示強変数の値はほとんど変わらないようにできる．このように，**小さな系は示強変数の測定器として使える．**

13.6.2 ♠♠ 非平衡定常状態の示強変数の測定法

ここまで，エントロピーが平衡状態についてしか意味のある定義ができない

ことを強調してきた．となると，エントロピーを引数とする $U(S,V,N,\cdots)$ の偏微分係数である T,P,μ などの示強変数も，平衡状態についてしか意味のある定義ができないことになる．

しかしながら，実は，少なくとも**非平衡定常状態**（非平衡ではあるが定常な状態）であれば，多くの場合にこれらは自然に定義（を拡張）できて，それが日常的に使われている．それは簡単に言えば，13.6 節で紹介したような示強変数の測定器を非平衡定常状態に用いれば，（平衡状態に用いたときと同じように）しばらく待てば目盛りが落ち着いてきちんと一定の測定値を示すので，その測定値によって T,P,μ が定義できるからである．これは明らかに，相手が平衡状態のときは，今まで議論してきた T,P,μ と一致する．そして，まったく同じ測定器を非平衡定常状態にも使えというのだから，最も自然な拡張になっている．

ただし，平衡状態とは違って，非平衡定常状態では測る場所によって値が異なったりするので，いくつかの注意が要る．その要点を，定常電流が流れる非平衡定常状態の**化学ポテンシャル** (chemical potential)[6] μ の測定を例にとって説明しよう．

図 13.1 にその原理図を示した．電流 I が流れる非平衡定常状態にある伝導体の，局所的な μ を測りたいとする．電子溜を用意して，そこから電流計 A を介して電線を伸ばし，その先（プローブ）を測りたい場所に接触させる．可変電圧源 V_m を調整して，A に流れる電流 I_m（の平均値）が 0 になるようにする[7]．そうすれば，プローブが十分小さい限りは，プローブが伝導体に与える影響は無視できる．そして，プローブの接触点と電子溜との間にはこのとき電流が流れていないのだから，粒子の流れを統べるポテンシャルである化学ポテンシャル μ のプローブの接触点における値は，μ_m と等しい値であると定義するのが最も自然である．そうすれば，μ_m は eV_m に等しいから，V_m の目盛りを読めばこの地点の μ がわかる．**これこそが，電流が流れている非平衡定常系の局所的な μ として広く認められて実際に使われている，ほとんど唯一の定義である．** 非平衡定常系（伝導体）だけみると，エントロピーなどは定

6) 電気現象の絡む系の化学ポテンシャルには，静電ポテンシャルの寄与が入っているので，しばしば**電気化学ポテンシャル** (electrochemical potential) とも呼ばれる．固体物理などでは，静電ポテンシャルを差し引いたものを化学ポテンシャルと呼ぶこともあるので，混同を避けたいならばこちらの呼び名を使うとよい．

7) 熱流などの他の流れも 0 になるようにする．

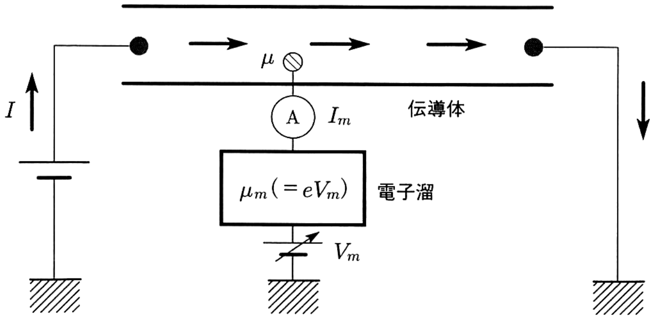


図 13.1 ポテンシオメーターによる，定常電流が流れる系の局所的な（電気）化学ポテンシャルの測定法．V_m を $I_m = 0$ になるように調整したときのポテンシオメーター内の電子溜の化学ポテンシャル μ_m ($= eV_m$) が，プローブの先（斜線を施した丸）が接している部分の局所的な化学ポテンシャル μ である．

義できず，ミクロ系の物理学で粒子状態分布をみても μ がとても定義できそうもないような状態であっても，実際にはこのようにして μ が定義でき，測れるのだ．なお，このような μ の測定器のことを，しばしば**ポテンシオメーター**と呼ぶ．

これからわかるように，**局所的に μ や T を定義して構成された理論が，必ずしも局所平衡仮説を採用しているとは言えない**．局所平衡が達成されていない場合でも，μ や T が，ここに書いたように定義されているとすればよいのだ．

なお，ポテンシオメーターで測った μ/e の 2 地点間の差を「電位差」と呼んでしまうことが多いが，実際には**化学ポテンシャル差**であるから，**電位差** (= 静電ポテンシャルの差) ではない．化学ポテンシャル差は，電子密度勾配などの寄与もあるために，一般には**電位差とは異なる**．むしろ**電圧**と呼ぶ方がベターである．たとえば，平衡状態にある半導体の pn 接合では，電位差はあるけれども化学ポテンシャル差がないために，電流が流れない．また，順バイアスをかけたときには，pn 接合に化学ポテンシャル差が電位差とは逆向きに生じるために，電位差から予想される向きとは逆向きに電流が流れる．これらの事実は，**マクロ系における荷電粒子の流れは，電磁気学的な量である電位差ではなく，熱力学的な化学ポテンシャル差で決まる**ことの好例である．

13.7　エントロピーを測る

熱容量の測定は容易である．たとえば定積熱容量 C_V ならば，V, N を一定に保ったままわずかな熱を加えて，どれくらいの温度上昇があるかを測り，定義式 (13.1) に代入すれば C_V が求まる[8]．同様のことを P, N を一定に保って行えば，定圧熱容量 C_P が測定できる．そうして得られた C_V や C_P の値から，次のようにしてエントロピーを求めることができる．わかりやすいように，エントロピーの自然な変数が U, V, N であるような単純系について説明するが，一般の場合も同様である．

13.7.1　エントロピーの差の測定

簡単のため，一次相転移が起こらず，T, V, N も T, P, N も U, V, N と一対一に対応するとする．一次相転移が起こる場合については 13.7.2 項で説明する．

V, N の値を一定に保ったまま，次のような実験を行う．U の値が U_0 であるような（そして温度が T_0 であるような）状態を，V, N の値を一定に保ったまま，エネルギーが U になるまで（温度が T になるまで）ゆっくりと温める．この際に，少し熱を加えては温度変化を測るということをくりかえせば，途中で経由するすべての状態について C_V が測定できる．つまり，途中で経由するすべての T, V, N の値について $C_V(T, V, N)$ が測定できる．したがって，式 (13.10) を式 (6.31) に代入した次の積分が計算できる：

$$S(T, V, N) - S(T_0, V, N) = \int_{T_0, V, N \text{ の状態}}^{T, V, N \text{ の状態}} \frac{d'Q}{T} = \int_{T_0}^{T} \frac{C_V(T, V, N)}{T} dT. \tag{13.49}$$

こうして，T, V, N の状態と T_0, V, N の状態のエントロピー差が計算できる．たとえば 1 成分理想気体であれば，$C_V = cRN =$ 一定だと測れるはずなので簡単に積分できて，

8)　♠ 正確を期すならば，$\lim_{d'Q \to 0}$ という極限をとるために，様々な $d'Q$ の値に対して $[T(U + d'Q, V, N) - T(U, V, N)]/d'Q$ をプロットしたグラフを $d'Q \to 0$ に外挿した値の逆数を C_V とする．わざわざ逆数をプロットするのは，C_V が発散することもあるからである．

$$S(T,V,N)-S(T_0,V,N)=\int_{T_0}^{T}\frac{cRN}{T}dT=cRN\ln\left(\frac{T}{T_0}\right). \qquad (13.50)$$

問題 13.10 式 (12.26) から $S(T,V,N)-S(T_0,V,N)$ を求め，式 (13.50) と一致することを確かめよ．

問題 13.11 光子気体について，問題 13.1 (p.284) で求めた定積熱容量を用いて，T,V の状態と T_0,V の状態のエントロピー差を求めよ．それが，問題 12.3 (p.265) で求めた $S(T,V)$ より計算した結果と一致することを確認せよ．

同様に，P,N の値を一定に保ったままゆっくりと温める実験を行えば，途中で経由するすべての状態について定圧熱容量 C_P が測定できて，それを用いて T,P,N の状態と T_0,P,N の状態のエントロピー差が計算できる：

$$S(T,P,N)-S(T_0,P,N)=\int_{T_0,P,N\text{ の状態}}^{T,P,N\text{ の状態}}\frac{d'Q}{T}=\int_{T_0}^{T}\frac{C_P(T,P,N)}{T}dT. \qquad (13.51)$$

たとえば 1 成分理想気体であれば，$C_P=(c+1)RN$ だと測れるはずなので上と同様に積分できて，

$$S(T,P,N)-S(T_0,P,N)=(c+1)RN\ln\left(\frac{T}{T_0}\right). \qquad (13.52)$$

式 (13.50) とは温度差が同じなのに，定積と定圧の違いで終状態が異なる（下の問題）ために，エントロピー差が異なっている．

問題 13.12 式 (13.50) のときと式 (13.52) のときとで初期状態が同じだとすると，終状態の体積と圧力は，それぞれ何倍違うか？

問題 13.13 式 (13.52) が，問題 12.7 (p.268) で求めた $S(T,V,N)$ より計算した結果と一致することを確かめよ．

なお，ここでは C_V や C_P からエントロピー差を計算するために，V や P を一定にして温めるような準静的過程を想定した．しかし，それは一般には必要ではなく，準静的過程の一部始終の熱の出入りと温度を記録しておきさえす

れば[9]，熱容量を求めるまでもなく，公式 (6.31) により始状態と終状態のエントロピーの差 ΔS を求めることができる．たとえば，

例 13.5 断物容器に入ったある物体を 200 K から 300 K までゆっくりと熱する．途中の体積変化や圧力変化は測らなかったが，とにかくこの準静的過程では温度を 1 K 上げるのに熱が 4.0 J 必要だったとする．すると，熱した後のエントロピーは，熱する前よりも

$$\Delta S = \int_{200\ \mathrm{K}}^{300\ \mathrm{K}} \frac{4.0\ \mathrm{J/K} \times dT}{T} = 4.0\ \mathrm{J/K} \times \ln\left(\frac{300}{200}\right) \simeq 1.6\ \mathrm{J/K} \quad (13.53)$$

だけ大きいとわかる．■

13.7.2 ♠ 途中で一次相転移がある過程の ΔS

エントロピーの差を，P, N を一定にして温めることによって求める実験で，途中で一次相転移（12.4 節と 15 章参照）が起こると，温めているのにしばらくの間 T が一定にとどまってしまうことがある．そうなると，式 (13.51) の中辺から右辺への変形は，$C_P = \infty, dT = 0$ となってしまうので，そのままではまずい[10]．その場合には，相転移が起こる温度である**転移温度** (transition temperature) T_* を横切るところだけ，式 (13.51) の中辺のままで計算すればよい．すなわち，T の範囲を $[T_0, T_* - 0], [T_* - 0, T_* + 0], [T_* + 0, T]$ の 3 つに分けて，

$$\begin{aligned} & S(T, P, N) - S(T_0, P, N) \\ &= \int_{T_0}^{T_*-0} \frac{C_P(T, P, N)}{T} dT + \int_{T_*-0, P, N\ \text{の状態}}^{T_*+0, P, N\ \text{の状態}} \frac{d'Q}{T} + \int_{T_*+0}^{T} \frac{C_P(T, P, N)}{T} dT \\ &= \int_{T_0}^{T_*-0} \frac{C_P(T, P, N)}{T} dT + \frac{Nq_*}{T_*} + \int_{T_*+0}^{T} \frac{C_P(T, P, N)}{T} dT. \qquad (13.54) \end{aligned}$$

ただし，q_* は次式で定義される**潜熱** (latent heat) と呼ばれる量である（詳しくは 15 章）：

---

9) 熱の移動量は，熱源のエネルギー変化を測るとか，「熱流計」というものを用いるなどすれば測れる．

10) もちろん，形式的には，デルタ関数を使って $C_P = Nq_*\delta(T - T_*) + [T$ の普通の関数] とすればよいのだが，これを正当化するためには，結局は式 (13.54) のような計算が必要である．

$$q_* \equiv \frac{1}{N} \int_{T_*-0,P,N \text{ の状態}}^{T_*+0,P,N \text{ の状態}} d'Q. \tag{13.55}$$

なお，V, N を一定にして温める場合には，たとえ途中で一次相転移が起こっても，T がしばらく一定になることは滅多にない（詳しくは 15 章）が，もしもそういうことが起こったら，上と同様にして積分を分けて計算すればよい．

13.7.3 ♠エントロピー表示の基本関係式を求める 1 つの方法

以上のことを利用すれば，次のようにして基本関係式 $S = S(U, V, N)$ を実験的に決定することができる．何度も言っているように，単純系を考えておけば十分だから，$S = Ns(u, v)$ $(u \equiv U/N, v \equiv V/N)$ の **$s(u, v)$ を求めればよい**．それには，N を固定して様々な U, V の値における $S(U, V, N)$ を求めればよい．なぜなら，それにより，様々な u, v の値における $s(u, v)$ が求まるからである．そこで，系を断物壁で囲って，N を固定しておく．そのうえで，u, v が適当に選んだ値 u_0, v_0 であるような平衡状態を基準の状態に選び，そのエントロピーを $S(Nu_0, Nv_0, N) = Ns(u_0, v_0) \equiv Ns_0$ とする．

まず，この基準の状態を始状態として，準静的断熱過程で V を増減させる．このときのエントロピー変化はゼロで，エネルギー変化は外部系が系にした仕事 W に等しいから，終状態のエネルギーは $U_0 + W$ で，エントロピーは Ns_0 である．W は容易に測れるので，様々な V について，$S(U, V, N) = Ns_0$ であるような U, V の組み合わせが求まることになる．つまり，U-V 平面の上で，$S = Ns_0$ であるような「等エントロピー線」が得られる．それを u, v に翻訳すれば，u-v 平面の上で，$s(u, v) = s_0$ であるような「等エントロピー密度線」が得られる．

次に，この線の上の任意の状態を始状態にとり，V を一定にして温めたり冷やしたする．それにより U だけを変化させられるが，それによるエントロピーの変化量 $S(U, V, N) - Ns_0 = N(s(u, v) - s_0)$ は，式 (13.49) により求まる．つまり，$s(u, v) - s_0$ の値がわかる．

こうして任意の u, v について $s(u, v) - s_0$ がわかる．u_0, v_0 は最初に固定した定数だから，$s_0 = s(u_0, v_0)$ も，値は未知かもしれないが，定数である．したがって，$s(u, v)$ が，未知の付加定数 s_0 が加わっているという点を除けば求まったことになる．通常は，これで $S(U, V, N)$ が求まったと言ってよい．なぜなら，熱力学では様々な状態の $S = Ns$ の大小を比較するわけだが，s にどの状態にも共通な付加定数 s_0 が加わっていたとしても，大小関係にはまっ

たく影響しないし，微係数である示量変数も，Π_N に共通な付加定数が加わる（原点が変わる）以外にはまったく変わらないからである[11]．何か不都合がある場合には，求めた $S(U,V,N)$ を $T \to 0$ に外挿してみて，それがネルンスト-プランクの仮説を満たすように s_0 の値を決定すればよい．

以上の求め方では，特定の仕方で U,V を変化させたが，**S は状態量だから，どのような仕方で変化させようが，到達した平衡状態の U,V,N の値さえ同じであれば，S の値は同じである**．こうして，基本関係式 $S=S(U,V,N)$ を実験的に決定することができた．

13.7.4　絶対零度で熱容量がゼロになること

一般に，あるマクロ変数の組 ξ（たとえば $\xi=\{P,N\}$）を固定して準静的に熱したときの熱容量 C_ξ は，

$$C_\xi \equiv \lim_{d'Q\to 0}\left(\frac{d'Q}{dT}\right)_\xi \tag{13.56}$$

で定義される．これを用いて式 (13.49), (13.51) を一般化すると，

$$S(T,\xi)-S(T_0,\xi)=\int_{T_0,\xi\text{の状態}}^{T,\xi\text{の状態}}\frac{d'Q}{T}=\int_{T_0}^{T}\frac{C_\xi(T,\xi)}{T}dT. \tag{13.57}$$

この表式と，5.6 節で述べたネルンスト-プランクの仮説（熱力学第三法則）を用いると，**どんな ξ の組についても絶対零度で熱容量 C_ξ がゼロになること**が言える（下の問題）：

$$\lim_{T\to+0} C_\xi = 0 \quad \text{for all } \xi. \tag{13.58}$$

これは，（lim の数学的定義から）温度を十分低くすれば熱容量はいくらでも小さくなることを意味する．したがって，**低温では，わずかでも熱が加われば温度がぐんと上昇してしまう**．低温にいくほど，温度を低く保つのは難しくなるのである．だから，**絶対零度の熱浴を作るのは事実上不可能**である．

なお，理想気体では，ネルンスト-プランクの仮説が成り立っていないために，式 (13.12) も (13.20) も，式 (13.58) を満たさない．もちろん，実在の気体はどれも，低温では理想気体からずれてきて，式 (13.58) を満たす．

---

11)　♠μ $(=\Pi_N T)$ には T に比例する付加項が付いてしまうが，平衡状態を相手にする限りは通常は平衡な 2 つの系の温度は等しいので，これは問題にならない．

問題 13.14 式 (13.58) を示せ.

13.8 ♠ 溜を用いた仕事の定義の拡張

7 章で述べたように，一般の非平衡過程では，力学的仕事以外の仕事は定義できず，その結果熱も定義できない．そして，例外的にうまく定義できる場合の一例として，7 章では，着目系にとって準静的な過程の場合について説明した．この節では，たとえ着目系にとって準静的な過程でなくても，着目系が溜とエネルギーをやりとりする場合については（すなわち，着目系がやりとりする相手の系たちにとって準静的な過程であれば）一般の仕事がうまく定義できて，その結果熱も定義できることを述べる．

たとえば，着目系が粒子溜と粒子をやりとりする場合を考えよう．粒子溜はずっと平衡状態にあると見なせるのだから，粒子溜になされた化学的仕事 $d'W_C^{(\mathrm{e})}$ には式 (7.5) が使えて，$d'W_C^{(\mathrm{e})} = \mu^{(\mathrm{e})} dN^{(\mathrm{e})}$. この仕事をしたのは着目系であるから，これの符号を反転したものを着目系になされた**化学的仕事** (chemical work) $d'W_C$ と定義するのが妥当である：

$$d'W_C \equiv \mu^{(\mathrm{e})} dN. \tag{13.59}$$

ただし，物質量の保存則より $dN^{(\mathrm{e})} = -dN$ であることを用いた．

このように，着目系がエネルギーをやりとりする相手が溜である場合には，

$$[\text{系になされた仕事}] \equiv -[\text{溜になされた仕事}] \tag{13.60}$$

により，系になされた**仕事**がうまく定義できて，右辺に現れる溜の相加変数の変化は（もしもそれが保存量であれば）系の相加変数の変化量の符号を反転したものに置き換えることができる．ただし，示強変数の方は，溜の示強変数の値が残る（もちろん，系にとっても準静的な変化であって，その示強変数の値が溜の示強変数の値に一致する場合には，7 章の結果と一致する）．こうして，系になされた仕事の総和は，溜の示強変数を用いて次のように書けることがわかる：

$$d'W = -P^{(\mathrm{e})} dV + \mu^{(\mathrm{e})} dN + \cdots. \tag{13.61}$$

すると，系に流れ込んだ**熱**は，やりとりしたエネルギーの総量 dU から仕事の総量を差し引いたものと 7.1 節で一般に定義したから，

$$d'Q = dU + P^{(e)}dV - \mu^{(e)}dN - \cdots \tag{13.62}$$

となる．こうして，**たとえ着目系にとって準静的でなくても，着目系が溜とエネルギーをやりとりする場合については，一般の仕事がきちんと定義でき，熱も議論できる**ようになった．

第14章
♠熱力学的安定性

系のある状態が乱された場合に，系が自発的に元の状態に戻ろうとするとき，その状態はその乱れに対して**安定** (stable) だ，あるいは**安定性** (stability) を持つ，と言う．そうでなければ，**不安定** (unstable) だと言う．この章では，平衡状態の安定性を論ずる．

14.1 ♠様々なタイプの乱れと安定性

一口に「乱れ」といっても様々なタイプがあるので，分類しておこう．まず，つまらない例を排除する．たとえば，一部の粒子を取り出してから断物壁で囲ってしまうようなことをしたら，もはや系が自発的に元の状態に戻ることができないのは自明である．そういったつまらない例を考えても仕方がないので，以下では，この例のような**束縛条件から元に戻れないことが自明な乱れは考えない**ことにする．

次に，乱れが生ずる範囲に着目しよう．乱れが系の中の小さな（系全体の体積に比べればずっと小さな体積の）部分に限定されている場合，**局所的** (local) な乱れと呼ぶ．そうでないときは，**大域的** (global) な乱れと呼ぶ（ただし下の補足参照）．これらは要するに，乱れの範囲が（系の空間的広がりに比べて）広い範囲に広がっているか狭い範囲に限定されているかを区別する言葉である．

それぞれの場合について，乱れによって生ずる部分系の相加変数の変化の大きさが，与えられた条件下で許される幅（式 (3.7) の最大値を探すときに振る値の範囲）に比べてずっと小さいときは**小さな乱れ**と呼び，そうでないときは**大きな乱れ**と呼ぼう．これらは，乱れの大きさが（その許される最大値に比べて）大きいか小さいかを区別する言葉である．

たとえば，平衡状態ではエネルギー密度が一様であるような系で，容器の右半分の方が左半分よりもエネルギー密度がわずかに高くなるような乱れは，

「小さな大域的な乱れ」である．一方，容器の非常に小さな部分を瞬時に熱してそこだけエネルギー密度が極端に高くなるようにする乱れは，「大きな局所的な乱れ」である．

安定性を論ずるときは，どんなタイプの乱れに対する安定性かをはっきりさせて議論する必要がある．たとえば，大域的な乱れに対して安定であれば，その状態は**大域的な安定性** (global stability) を持つと言う．一方，局所的な乱れに対しては安定だが，大域的な乱れに対しては必ずしも安定ではないときは，**局所的な安定性** (local stability) を持つと言う．この定義では，局所的な乱れは大域的な乱れの特殊なケースになるから，**大域的な安定性を持てば局所的な安定性も持つ．**

また，小さな乱れは大きな乱れの特殊なケースになるから，**大きな乱れに対して安定なら小さな乱れに対しても安定**である．実は，後述するように，(「準平衡状態」などへ拡張しない純粋な) **熱力学系は，小さな乱れに対する安定性を持てば大きな乱れに対する安定性も持っている**ことが言える．だから，結果としては，大域的か局所的かどうかさえ区別しておけばよいことになる[1]．

♠ **補足**：乱れの種類に関する言葉遣いの違い

本書で言うところの「小さな乱れ」「大きな乱れ」を，それぞれ「局所的な乱れ」「大域的な乱れ」と呼ぶ文献もあるので注意して欲しい (たとえば参考文献 [6])．また，「ゲージ理論」[2]などでは，「大域的」という言葉を「全体にわたって一様に」という意味に使うので，本書の「大域的」よりずっと限定的であり，大域的なゲージ変換に対する不変性は局所的なゲージ変換に対する不変性を意味しない．ゲージ理論のような言葉遣いをすれば，本書の「大域的な乱れ」と言うのは，「系全体に渡って局所的な乱れを起こすこと」となる．これらは，どれが正しいかと言うような問題ではなく，単に言葉遣いの違いである．

1) 局所的な乱れに対して安定だが，大域的な乱れに対しては不安定な例は，強磁性体の磁化を乱すような乱れである．この場合，すべての磁気モーメントの向きを一斉に変えてしまうような大域的な乱れに対して不安定である．

2) 例に出しているだけだから，ここではゲージ理論がどういう理論であるかを知っている必要はない．

14.2 ♠ ル・シャトリエの原理

エントロピーの自然な変数 $U, X_1, X_2, \cdots$ の値と内部束縛条件で平衡状態が一意的に定まるような（つまり通常の）系を考える．その平衡状態が何らかの原因で乱されて非平衡状態になったとする．ただし，14.1 節の冒頭で述べたように，束縛条件から元に戻れないことが自明な乱れは考えない．

まず，$U, X_1, X_2, \cdots$ がすべて保存量であり，これらの値が変わらないような乱され方をされた場合を考えよう．わかりやすさのため，$U, X_1, X_2, \cdots = U, V, N$ として説明するが，一般の場合も同様である．たとえば，粒子を容器の片側に寄せて，物質量密度に空間的な偏りをもたらす（全物質量 N は変わらないが各部分系の物質量は変わる）のが典型的な乱し方である．その際にした仕事で U が上昇してしまったら，冷やすなどして U は元の値に戻しておく．このような乱れた状態でも，放っておけば，要請 I より再び平衡状態になる．その間も，保存量である U, V, N はずっと値が変わらないから，その平衡状態は元の平衡状態と同じである．ということは，乱された状態から平衡状態へと向かうときには，乱れを打ち消すような変化が起こることになる[3)]．つまり，

定理 14.1 エントロピーの自然な変数 $U, X_1, X_2, \cdots$ がすべて保存量であり，これらの値と内部束縛条件で平衡状態が一意的に定まるような系の平衡状態に，$U, X_1, X_2, \cdots$ の値が変わらない（各部分系の相加変数の値は変わる）ような乱れを生じさせると，その乱れを打ち消すような変化が誘起され，やがて元の平衡状態に戻る．

これは，**ル・シャトリエの原理** (Le Chatelier principle) と呼ばれる法則の 1 つの例である．この議論では乱れは局所的である必要もないし小さい必要もないので，**大域的な大きな乱れに対する安定性を持っている**というわけである．

次に，平衡状態が，U, V, N の値が変わるように乱された場合を考えよう．簡単のため，系は単純系であり，どの U, V, N の値についても平衡状態は空間

3) 途中ではむしろ乱れを助長する方向の変化が起こることもありうるが，最終的には乱れを打ち消す．

的に均一だとしよう．はじめ均一な平衡状態にあった系を，空間的な不均一が生ずる仕方で任意に乱したとする．このとき，一般には U, V, N の値も最初とは異なってしまうだろう．たとえば，系の左半分だけ瞬時に熱すると，エネルギーが左半分だけ高いような不均一な状態が生じ，系の左右のエネルギーの合計値である U の値も大きくなる．このような乱された（不均一な）状態を放っておけば，新しい U, V, N の値を持った平衡状態へと移行するが，仮定によりそれは均一な状態である．ということは，不均一な乱された状態から平衡状態へと向かうときには，不均一性を打ち消すような変化が起こることになる（ただし脚注 3）．このことは，エントロピーの自然な変数が保存量でなくても成り立つので，次の定理を得る：

定理 14.2　均一な平衡状態を持つ単純系に不均一な乱れを生じさせると，その不均一を打ち消すような（途中はともかく最終的には打ち消しているような）変化が誘起される．

これも，**ル・シャトリエの原理**の一例である．これは，最後の平衡状態がはじめの平衡状態とは（U, V, N の値を変えてしまったために）異なるので，純粋な意味の安定性を意味しない．しかし，不均一な状態から均一な状態へと「戻ってくる」という意味で，この場合も「平衡状態は**安定性** (stability) を持つ」と言うことが多い．これについても，乱れは局所的である必要もないし小さい必要もないので，**大域的な大きな乱れに対する安定性を持っている．**

14.3　♠ 安定性と熱力学関数の最大・最小の原理および凸性

前節の議論では，要請 II-(v)（エントロピー最大の原理）は直接には使わなかった．それでも安定性についてかなり強いことが言えたわけだが，要請 II-(v) も用いると，安定性と物理量を結びつけて議論することができるようになり，より詳しいことが言える．以下ではそれを説明する．なお，エントロピーの自然な変数のなかに保存量でないものを持つ系の場合には個別の系の性質に応じて立ち入った考察が必要になるケースが出てくるので，**以下ではエントロピーの自然な変数がすべて保存量である場合について論ずる**ことにする．

14.3.1 ♠ 局所平衡エントロピーの減少と増大

定理 14.1 (p.311) のように，$U, X_1, X_2, \cdots$ の値が変わらないような乱れの場合を考える．乱れた状態がたまたま，系を適当に部分系に分けたときにどの部分系も平衡状態にあると見なせるような局所平衡状態だったとする．すると，各部分系のエントロピー $S^{(1)}, S^{(2)}, \cdots$ が定義できるので，局所平衡エントロピー $\widehat{S} = \sum_i S^{(i)}$ が（仮想的な状態に対する量ではなく）現実の状態に対する量として定義できている．その $\widehat{S}$ と，最後の平衡状態（= 最初の平衡状態）のエントロピー S に対してエントロピー最大の原理 $S \geq \widehat{S}$ が成り立ち，平衡状態に戻った後には等号が成り立つのだから，次のように言える：

定理 14.3 定理 14.1 の状況で，局所平衡状態へと系の状態を乱すと，局所平衡エントロピー $\widehat{S}$ が減少し，しばらく放っておくと，再び $\widehat{S}$ が最大の平衡状態に戻る．

これは，定理 14.1 の特殊なケースにすぎないが，$\widehat{S}$ の値について語っているので，若干具体的になっている．また，$S \geq \widehat{S}$ は，4.3 節で述べたようにエントロピーの凸性を導いた．したがって，**上記の安定性はエントロピーの凸性と結びついている安定性である**とも言える．ただし，より一般的である定理 14.1 はエントロピーの凸性を直接には用いていなかったことを再度注意しておく[4]．

同様にして，**様々な熱力学関数の最大・最小の原理は，局所平衡状態になるような大域的な大きな乱れに対する安定性を導き**，またそれが，それぞれの**熱力学関数の凸性と結びついている**ことが示せる．

14.3.2 ♠ 熱力学的不等式

次に，小さな乱れに対する安定性と結びついた不等式を証明する．下に凸な多変数関数の定義は，式 (4.26) の不等号をひっくり返した $f(\lambda\vec{a}+(1-\lambda)\vec{b}) \leq \lambda f(\vec{a}) + (1-\lambda)f(\vec{b})$ である．この式で，適当な 2 つのベクトル $\vec{x}$, $d\vec{x}$ を用いて，$\vec{a} = \vec{x} + d\vec{x}$, $\vec{b} = \vec{x} - d\vec{x}$, $\lambda = 1/2$ と選ぶと，

4) たとえば，定理 14.1 と似たようなことは非平衡定常状態でも成り立つが，その場合はエントロピーに相当する量が存在するかどうかもわかっていない．

$$f(\vec{x}) \le \frac{f(\vec{x}+d\vec{x}) + f(\vec{x}-d\vec{x})}{2} \tag{14.1}$$

を得る．もしも点 $\vec{x} = (x_1, x_2, \cdots)$ において f が C^2 級であれば，右辺を $d\vec{x}$ の 2 次までテイラー展開することができる．すると，任意の微小な $d\vec{x}$ の 2 次までの精度で，

$$\sum_{k,l} \frac{\partial^2 f(\vec{x})}{\partial x_k \partial x_l} dx_k dx_l \ge 0 \tag{14.2}$$

を得る．$d\vec{x}$ は任意だから，この式は $\dfrac{\partial^2 f(\vec{x})}{\partial x_k \partial x_l}$ を係数とする 2 次形式が非負定値であることを示している（付録 B 参照）．f は C^2 級だとしたのだから，数学の定理 1.2 (p.17) より，この係数は k と l について対称である．

ところで，単純系を考えると，定理 4.9 (p.99) より，そのエネルギー $U(\vec{X})$ は下に凸な関数である．ただし $\vec{X} = (X_0, X_1, \cdots, X_t)$ と記した（$X_0 = S$）．したがって，上記のことよりただちに次の定理を得る：

定理 14.4 単純系では，そのエネルギー表示の基本関係式 $U = U(\vec{X})$ が C^2 級以上である点 $\vec{X}$ において，$\dfrac{\partial^2 U(\vec{X})}{\partial X_k \partial X_l}$ を k 行 l 列成分とする実対称行列 $\left(\dfrac{\partial^2 U(\vec{X})}{\partial X_k \partial X_l}\right)$ は非負定値である．

したがって，付録 B で述べた非負定値行列に関する様々な結果がすべて成り立つ．特に，

$$\frac{\partial^2 U(\vec{X})}{\partial X_k^2} = \frac{\partial P_k(\vec{X})}{\partial X_k} \ge 0 \quad (k = 0, 1, \cdots, t), \tag{14.3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U(\vec{X})}{\partial X_k \partial X_l}\right) \text{の任意の主小行列式} \ge 0. \tag{14.4}$$

これらを**熱力学的不等式**と呼ぶ．

これらの結果は，エネルギーの凸性の一側面にすぎない．すなわち，定理 14.4 は「$(X_0, X_1, \cdots, X_t)$ で張られる状態空間の中で，エネルギーは，C^2 級な点ではその近傍よりも出っ張っている」ということを言っているだけなので，「C^2 級であろうがなかろうが全域に渡って出っ張っている」という凸性よりもずっと弱い結果である．すぐ上で見たように，凸性は大きな乱れに対する安定性と関係していたので，微小変化しか見ていない上の定理は（したがっ

て熱力学的不等式は)，その特殊なケースであるところの**小さな乱れに対する安定性と関係している**．しかしながら，U の微係数は様々な物理量を表すので，この結果はとても有用である．そのことを，$X_0, X_1, \cdots, X_t = S, V, N$ の場合について見てみよう．

たとえば，式 (14.3) で $k=1$ に選んだ式は，圧力 P に関して

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} \le 0 \tag{14.5}$$

を与える．これは，S, N を一定にして V を増すと圧力が減少する（強減少するか一定値を保つ）ことを示している．すなわち，**断熱断物して単純系の体積を増すと，どんな単純系でも圧力は減少する**のである[5]．同様に，式 (14.3) で $k=2$ に選んだ式は，化学ポテンシャル μ に関して

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{S,V} \ge 0 \tag{14.6}$$

を与える．これは，**堅い断熱容器に入れた単純系の物質量を増すと，どんな単純系でも化学ポテンシャルが増加する**ことを示している．また，式 (14.3) で $k=0$ に選んだ式は，温度 T に関して

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} \ge 0 \tag{14.7}$$

を主張していることがわかる．この結果は，もっと一般の（$U(S,V,N)$ が C^2 級以上という限定条件のない）場合について定理 5.3 (p.106) として示したことであり，その結果，定積比熱も定圧比熱も正であること（式 (13.4), (13.19)）が導かれたのであった．その際に，$C_P \ge C_V$ という事実を用いたが，ここでその証明をしておこう．

C_P, C_V のいずれの場合も，S, V, N のうちの N は固定しているから，すべてが 2 変数（S, V など）の関数であるかのように略記する．C_P, C_V の表式としては，$C_P = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P$，　$C_V = T\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ を使おう．付録 A の式 (A.1) を用いると，これらは

$$C_P = T \Big/ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P, \quad C_V = T \Big/ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \tag{14.8}$$

と書けるので，

---

5) **圧力自身の符号は正でも負でも構わない**．たとえば，引き延ばしたゴムの圧力は負である．

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \le \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \tag{14.9}$$

を示せばよい．付録 A の式 (A.8) で $\xi_1 = S$, $\xi_2 = P$, $x_1 = \xi_1 = S$, $x_2 = V$ に選ぶと，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \tag{14.10}$$

ところで，式 (A.2) とマクスウェルの関係式 (12.63) を用いると，$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ であるから，上式は

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\right]^2 \tag{14.11}$$

と書ける．右辺の + 以下は式 (14.5) より ≤ 0 であるから，式 (14.9) が従う．こうして $C_P \ge C_V$ が一般に示せた．

ところで，式 (5.6) のように $S = X_0, V = X_1, N = X_2, T = P_0, P = -P_1$ と書くと，式 (14.9) は，

$$X_2 \text{ を固定したとき，} \quad \left(\frac{\partial P_0}{\partial X_0}\right)_{P_1} \le \left(\frac{\partial P_0}{\partial X_0}\right)_{X_1} \tag{14.12}$$

と見やすい形になる．実は，上と同様な議論を行えば，これを一般化した次の不等式が一般に示せる：

定理 14.5 単純系では，エネルギーの自然な変数 $X_0, X_1, \cdots$ のうちの，X_j, X_k 以外のすべての変数の値を固定したとき，

$$\left(\frac{\partial P_j}{\partial X_j}\right)_{P_k} \le \left(\frac{\partial P_j}{\partial X_j}\right)_{X_k} \quad (j \neq k). \tag{14.13}$$

これも**熱力学的不等式**と呼ばれる．たとえば，$j = 1, k = 0$ と選べば，

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \ge \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} \tag{14.14}$$

を得る．$P_1 = -P$ であるから不等号が反転していることに注意して欲しい．

なお，この節と同様な議論をすれば，U 以外の熱力学関数の凸性からも様々な不等式が導かれる．それらも**熱力学的不等式**と呼ばれることがある．たとえば，F は V について下に凸だから，C^2 級な領域では次の熱力学的不等式が成り立つ：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \leq 0. \tag{14.15}$$

式 (14.5) とは固定している変数が違うが，不等号の向きは同じである．

問題 14.1 定理 14.4，定理 14.5 の X_j, X_k, X_l, P_j, P_k に様々な具体的な変数を入れ，様々な不等式を書き下してみよ．そのうちで物理的に解釈できるものは解釈せよ．

14.4 ♠ 具体例

前節までに説明した安定性を，いくつかの具体例で見てみよう．たとえば，図 14.1 のような，内部に透熱固定壁を持つ複合系が平衡状態にあったとする．あるとき，何らかの理由で，部分系 2 から部分系 1 に熱 Q (> 0) が流れたとする．熱の流れる速さがそれぞれの部分系にとって準静的だとして，それぞれの部分系の温度の変化を考える．$Q > 0$ だから部分系 1 の S は上昇する．すると，熱力学的不等式 (14.7) より，部分系 1 の温度は上昇し，部分系 2 の温度は下降することがわかる．そのため，Q とは逆向きの，部分系 1→ 部分系 2 の向きの熱の流れが生じる．これはまさに，定理 14.1 (p.311) の一例になっている．

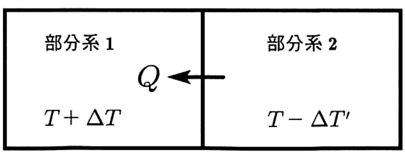


図 14.1 内部に透熱固定壁を持つ複合系が，温度 T の平衡状態にあったとする．あるとき，何らかの理由で，部分系 2 から部分系 1 に熱 Q が流れたとする．

別の例として，図 14.2 のような単純系を考えよう．はじめは均一な平衡状態にあったとする．あるとき，点線より左側の部分にだけ外部から熱 Q (> 0) を加える．点線のところには何の壁もないわけだが，便宜上，左側を部分系 1，右側を部分系 2 と呼ぶことにする．熱を加える速さはそれぞれの部分系にとって準静的だとすると[6]，それぞれの部分系の温度を議論できる．すると，

6) たとえば，熱を伝える速さが遅い物質でできていると考えればよい．

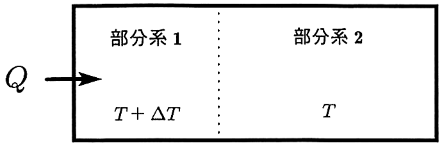


図 14.2 単純系がはじめは均一な平衡状態にあったとする．あるとき，点線より左側の部分にだけ外部から熱 Q を加える．点線の左側を部分系 1，右側を部分系 2 と呼ぶことにする．

上の例と同様に，熱力学的不等式 (14.7) より部分系 1→ 部分系 2 の向きの熱の流れが生じることがわかる．これは，Q によって生じた不均一を打ち消す方向の熱の流れだから，定理 14.2 (p.312) の一例になっている．

最後の例として，図 14.3 のような，内部に透熱可動壁を持つ複合系の部分系 1 に熱 Q (>0) を加えた場合を考えよう．この過程がそれぞれの部分系にとって準静的だとすると，それぞれの部分系の温度を議論できる．すると，上の例と同様に，熱力学的不等式 (14.7) より部分系 1→ 部分系 2 の向きの熱の流れが生じることがわかるが，変化はそれだけではない．もしも壁が固定されていたならば，温度上昇に伴って部分系 1 の圧力が増すだろう．しかし，今の場合は可動壁が部分系 1→ 部分系 2 の向きに動くであろう．このとき，部分系 2 の体積が十分大きいとすると，部分系 2 の圧力 P は一定に保たれ，部分系 1 の圧力はほとんど P に等しく保たれて壁が（熱を加えるのもゆっくりだから）ゆっくりと動くであろう．熱力学的不等式 (14.9) によると，これは壁が動かない場合に比べて温度上昇が小さくなることを示している．これは，定理 14.1 や定理 14.2 の状況にはあてはまらないが，（熱を加えるという）乱れによって生ずる（温度の）変化を軽減する向きに（壁の移動という）変化が起こるということなので，やはり安定性を表している．これも，ル・シャトリエの原理と呼ばれ，熱力学的不等式が有用な顕著な例である．

なお，図 14.1 や図 14.2 の場合には，「熱を加えると，温度が上昇して，変化を緩和する向きに熱が流れる」という，乱れそのものと同質な変化，あるい



図 14.3 内部に透熱可動壁を持つ複合系が，温度 T 圧力 P の平衡状態にあったとする．あるとき，部分系 1 に外部から熱 Q を加える．

はそれに共役な示強変数の変化を言っている．それは，熱力学的不等式で言えば式 (14.3) から導かれることであった．それに対して，図 14.3 の場合には，「熱を加えるとその変化を緩和する向きに壁が移動する」という，乱れとは異質な量の変化を言っている．それは，熱力学的不等式 (14.13) から導かれることであった．しばしば，**ル・シャトリエの原理**という言葉を前者に限定して用い，後者を**ル・シャトリエ-ブラウンの原理** (Le Chatelier-Braun principle) と呼ぶこともある．

第15章
相転移

この章では「相転移」を説明する．これは，場の量子論などの現代の物理学を理解するうえでもキーポイントになる重要な現象である．これを理解しようとするときに，本書で詳解した，**エントロピーの自然な変数の概念や特異性のある関数のルジャンドル変換が威力を発揮する**．この章では**単純系を考える**が，後述するように，「相転移」が起こるような状況では，それでも系が自発的に不均一になることがある．

15.1 相と相転移

系がマクロに見て均一な平衡状態にあれば，その系は単一の**相** (phase) にあると言う[1]．単一の相にある系のエントロピーの自然な変数の値を連続的に変化させることにより異なる平衡状態に移行する間に，完全な熱力学関数のどれにも特異性が生ぜずに単一の相にありつづける場合，これらの平衡状態は**同じ相**にあると言う．より正確に言うと，エントロピーの自然な変数 $U, X_1, X_2, \cdots$ で張られる熱力学的状態空間の中のある領域 $\mathcal{D}$ の中で，完全な熱力学関数のどれもが解析的で単一の相にあり続けるとき，この領域の中では系は**同じ相**にあると言う[2]．したがって，系が同じ相にある間は，熱容量のように完全な熱力学関数の微係数で表せる熱力学量は，すべて有限で連続である．

たとえば，3.3.2 項の例を考えよう．1 気圧の圧力がかかった水は，温度が

1) ♠ 統計力学の教科書などで「どの熱力学関数にも特異性のない領域を相と呼ぶ」という定義をしばしば見かけるが，それではいろいろと困ってしまう．たとえば，2 相が共存する領域では特異性があるので相がないことになるが，その場合の 2 相とは何ぞや？　反対に，2 相の共存のときだけしか相を定義していない本も見かけるが，それでは単一の相を議論できない．

2) このようなもって回った言い方をする理由は，後述のように，2 つの平衡状態が同じ相であるかどうかは領域 $\mathcal{D}$ の選び方に依存するからである．

0℃ より高く 100℃ より低い間では「水」と呼ばれる液体であり，単一の相にある．このような液体の単一の相を**液相** (liquid phase) と呼ぶ．また，100℃ よりも高温では，「水蒸気」と呼ばれる気体であり，単一の相にある．このような気体の単一の相を**気相** (gaseous phase) と呼ぶ．

p.51 図 3.2 (i) のように最初液相にあった水を，ゆっくりと加熱して温度を上げてゆくと，100℃ に達するまではずっと液相のままである．この間は，完全な熱力学関数のどれもが解析的で，熱容量や圧縮率も温度とともに連続的に変化する．したがってこの間は，水は同じ相にある．

さらに加熱を続けて 100℃ に達すると，図 3.2 (ii) のように気相ができはじめる．すなわち，系の平衡状態は，重力などの外的な要因がなくても自発的に，液相の部分と固相の部分が空間的に分離して共存する不均一な状態になる．それぞれの部分を（均一な平衡状態として定義されている）「相」と呼ぶのは，その部分だけをそのまま取り出してみると均一で，液相または気相のどちらかの相にあるからである．このように 2 つの異なる相が同時に存在することを，2 相の**共存** (coexistence) あるいは（空間的に分離していることを強調するときは）**相分離** (phase separation) と言う．この状態では，熱を加えるほど，どんどん気相の割合が増えてゆく．しかし，温度は 100℃ のままである．したがって，式 (13.13) で定義される定圧熱容量は無限大に発散している．式 (13.15) によると，これは，ギッブズの自由エネルギー $G(T, P, N)$ に特異性が生じたことを示している．

さらに熱を加え続けると，図 3.2 (iii) のように液相部分が減って気相部分が増えてゆき，やがて (iv) のようにすべてが気相になる．そうなった後もさらに熱を加え続けると，再び温度が上がり始める．そうなると，完全な熱力学関数のどれもが解析的になり，熱容量や圧縮率も熱を加えるとともに連続的に変化する．すなわち，ずっと同じ気相のままである．

このように，水の圧力を 1 気圧に保ったまま，100℃ より低い温度から高い温度へと温めると，液相から気相へと移り変わる現象が観測できる．このように，異なる相の間を移り変わることを，一般に**相転移** (phase transition) と呼ぶ．これを（脚注 2 を考慮して）正確に言うと次のようになる：

定義：相転移

単一の相にある平衡状態から出発して，エントロピーの自然な変数 $U, X_1, X_2, \cdots$ で張られる熱力学的状態空間の中のひとつの道筋に沿って状態を変化させてゆき，最後も単一の相であったとする．このとき，最初と最後の状態が同じ相でなかったら（すなわち，完全な熱力学関数のいずれかが解析的でない領域が途中にあったら），**相転移**したという．

たとえば上述の例では，少なくとも $G(T,P,N)$ に特異性が生じたのであった．このような相転移現象を熱力学を用いて解析するのが本章の目的である．

15.2 示強変数で見た相図

前節では液相にある水を温めていった場合の相転移を述べたが，冷やした場合は次のようになる：1 気圧の水は，0℃ よりも低温では，「氷」と呼ばれる固体であり，単一の相にある．このような固体の単一の相を**固相** (solid phase) と呼ぶ．最初液相にあった水をゆっくりと冷やしてゆくと，温度が 0 ℃ に達するまではずっと液相のままであるが，0℃ まで冷えると，固相ができはじめて，2 つの相が共存するようになる．さらに冷やし続けると，温度は 0℃ のままで，どんどん固相の割合が増えてゆく．そして，ついにはすべてが固相になる．すなわち，液相と固相の間の相転移が完結する．さらに冷やし続けると，再び温度が下がり始める．その後はずっと固相のままであるが，水の場合には，固相である「氷」にもいろいろなタイプがあり，どんどん冷やすと，様々なタイプの固相へとさらに相転移してゆくことが知られている．

また，温度を一定に保って圧力を変えても相転移が起こる．たとえば，1 気圧で気相にあった水に，温度を一定に保ったままどんどん圧力をかけてゆくと，液相に相転移することが知られている．

このように，水という物質は，温度 T や圧力 P を変えると様々な相になる．それを図示した図，すなわち，ある系について，T や P または他のマクロ変数（たとえば U, V）で張られる「平面」上のそれぞれの領域でどんな相が実現されるかを表した図を**相図** (phase diagram) と呼ぶ．

水の相図は多くの固相があって複雑だが，もっと簡単な相図を持つ物質もある．そこで，思いきり単純化して，固相・液相・気相がそれぞれ 1 種類しかなく，エントロピーの自然な変数が U, V, N であるような物質を想定して，そ

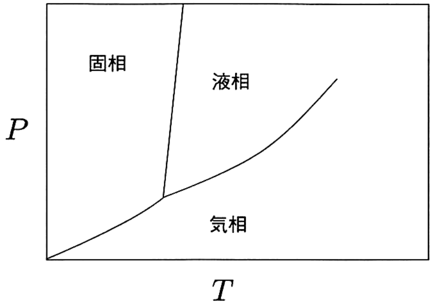


図 15.1　固相・液相・気相がそれぞれ 1 種類しかないような物質の相図の模式図.

の相図を模式的に描いたのが図 15.1 である．変数としては，T と P を選んである（両方とも示強変数であることに注意！　示量変数を選んだ場合の相図は次節）．そうすると，式 (12.39) からわかるように，N 依存性は自明なもの（N を 2 倍すればすべての示量変数が 2 倍になり，すべての示強変数は変わらない）にすぎなくなるので，N の値に無関係に同じ相図が得られる．これは物理的には「1 気圧で 50℃ の水は，何 mol あろうがすべて液相にある」というような自明なことである[3)]．

図 15.1 の見方を図 15.2 で説明しよう．たとえば，図 15.2 の a という点の T, P を持つ状態は固相にあり，a の近くの状態はすべて，a と同じ固相にある．状態 a から出発して，図の点線のように，P を一定に保ったまま T を増してゆくと，b を通過するところで液相へと相転移する．このような点 b を（点線に沿って状態変化させたときの）**転移点** (transition point) と呼び，そこでの T の値を**転移温度** (transition temperature) と呼ぶ．図からわかるように，P の値が違えば転移温度は変わる．この図では圧力が上がるほど転移温度が上がるが，水の場合は（高圧の領域を除くと）反対に圧力が上がるほど転移温度が下がる．

b を通過した後もなお T を増してゆくと，しばらく液相が続く．さらに T を増してゆくと，c を通過するところで気相へと相転移する．すなわち，c が（図の水平な点線に沿って状態変化させたときの）液相と気相の間の転移点で

3)　このように，物理学に現れる数式は，その物理的意味を考えると自明であることが少なくない．それを用いて計算のチェックを行うことも多い．

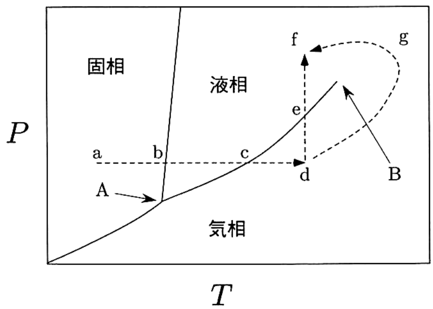


図 15.2　相図が図 15.1 で与えられる系の温度や圧力を変えたときの状態変化．A を三重点，B を臨界点と呼ぶ．

あり，そこでの T の値が液相と気相の間の転移温度である．やはり，P の値が違えば転移温度は変わる．c を通過した後もなお T を増してゆくと，あとはずっと気相が続く．

次に，気相にある状態 d から出発して，（熱浴に入れておいて圧縮するなどして）T を一定に保ったまま P を増してゆくことを考えよう．図のように，e を通過するところで液相へと相転移する．すなわち，この場合は e が（垂直な点線に沿って状態変化させたときの）気相と液相の間の転移点である．e を通過した後もなお P を増してゆくと，液相が続く．

相図に現れる，異なる相を分ける境界を**相境界** (phase boundary) と呼ぶことにすると[4]，それは要するに転移点の集まりであり，完全な熱力学関数のいずれかが解析的でない点の集合である．今考えている気相・液相・固相の間の転移の場合は，相境界の上（すなわち転移点）の T, P を持つ状態では，2 つの相が共存している．たとえば，固相と液相の境界にあたる b では，固相と液相が共存する．水で言えば，容器の中に入れた氷が一部溶けて液体の水になっている「氷水」の状態である．1 気圧の水であれば，それは，0℃ のときの状態である．また，液相と気相の境界にあたる c では，図 3.2 (ii), (iii) のように液相と気相が共存する．このように，相図の中の異なる相を分ける境界線で複数の相が共存するようなケースでは，相境界のことを**共存線** (coexistence

4)　本書では用いないが，「相境界」という言葉を，図 3.2 (ii), (iii) の水の部分と水蒸気の部分の境目，すなわち 2 つの相が共存しているときの空間的な境界の意味で使う場合もあるので，混同しないように注意されたい！

curve) とも呼ぶ[5)]．一般の相転移では必ずしも相が共存するわけではなく，単に相が切り替わる場合も多いが，その場合は共存線とは言わない．

図の中に，特別な点が 2 つある．1 つは A と記した点で，3 本の境界線が交わっている．この点にあたる T, P を持つ状態では，固相・液相・気相の 3 つの相が共存するので，**三重点** (triple point) と呼ばれる．15.5 節で述べるように，エントロピーの自然な変数が U, V, N であるような物質では，三重点の T, P の値はどちらも，物質ごとに一意的に決まっており，たとえば水では $T = 273.16\,\mathrm{K}$, $P \simeq 611.73\,\mathrm{Pa}$ ($\simeq 0.06$ 気圧) である．5.2 節で述べたように，これを利用して絶対温度の目盛りが定められている．

もう 1 つの特別な点は，B と記した点で，そこでは気相と液相の間の境界線が途切れてしまっている．この点を**臨界点** (critical point) と呼び，そこにおける T を**臨界温度**，P を**臨界圧力**と呼ぶ．もしも，d の状態から出発して，図の d → g → f のように臨界点を迂回して状態変化をさせれば，相転移を経ることなく，d の状態から f の状態へと連続的に状態を変化させることができる．したがって，d → g → f のような状態変化を考える限りは，d と f は同じ相にあることになる．一方，上では，d → e → f のような状態変化を考えたが，その場合は e で相転移が起こり，d は気相で f は液相という異なる相にあった．つまりこういうことになる：図 15.3 の $\mathcal{D}$ のような領域を考えた場合には，d と f は異なる相で，2 つの状態の間を移り変わるときには（この領域内のどの道筋に沿って状態変化させても）相境界で相転移が起こる．後述するように，このときの相転移は**一次相転移** (first-order phase transition) と呼ばれる特異性の強いものになる．一方，領域 $\mathcal{D}'$ を考えた場合には，d と f は同じ相で，2 つの状態の間は，いっさいの相転移を経ることなく移り変われる．また，両者の中間として，図の点線のように臨界点を通る状態変化を考えると，臨界点で相転移は起こるのだが，後述するように，**連続相転移** (continuous phase transition) と呼ばれる，特異性が（一次相転移に比べて）弱いものになる．

このように，「同じ相」とか「相転移」というのは，どのような（どの範囲

5) さらに細かく言うときには，気相と液相の共存線を**蒸気圧曲線**，液相と固相の共存線を**融解曲線**，気相と固相の共存線を**昇華曲線**と呼ぶ．ちなみに，図 15.1 では蒸気圧曲線は右側（液相側）に傾いているが，水の場合は（P があまり大きくないところでは）左側に傾いている．

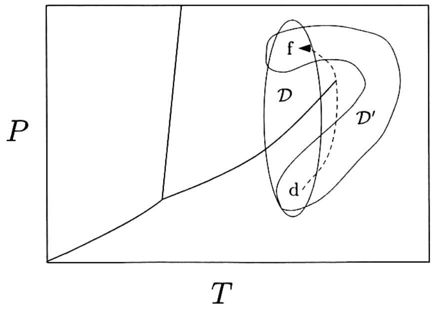


図 15.3 相図が図 15.1 で与えられる系で，領域 $\mathcal{D}$ を考えた場合と領域 $\mathcal{D}'$ を考えた場合で，d と f が同じ相かどうかが異なる．点線のような臨界点を通る状態変化を考えると，臨界点で連続相転移が起こる．

の）状態変化を考えるかによって異なる[6)]ので，本書では 15.1 節で述べたように慎重に定義したのである．

問題 15.1 図 3.2，図 15.2，図 15.3 を用いて解説した事柄を，図 15.1 だけを見てくりかえしてみよ（それができなければ，本節の内容を理解したとは言えない）．

15.3 ♠ エントロピーの自然な変数で見た相図

図 3.2 (p.51) の (ii) と (iii) の状態は，図 15.2 では転移点 c という 1 点になっているが，液相と気相の物質量の割合も違うし全体の体積も違うから，まったく異なる平衡状態であることは明白だ．それが，T, P（と図 3.2 では固定している N）だけ見ていては同じに見えてしまうわけだから，$\boldsymbol{T, P, N}$ **では明白に異なる平衡状態すら区別できない**ことがあるとわかる．一方，エントロピーの自然な変数である U, V, N で見ると，(iii) は (ii) を熱して得られたものだから U が大きいし，明らかに V も大きい．したがって，U, V の値を見れば両者は区別できる．つまり，U, V, N の値を指定すれば，平衡状態は，水と水蒸気それぞれのモル数も含めて十分に（水と水蒸気がそれぞれどの場所にあ

6) 固相と液相は対称性が異なるので相転移を経ずには移り変われないと思われがちだが，たとえば，液相に固相と同じ周期の弱い外場をかけておいて温度や圧力を変えれば，相転移を経ずに固相に移れる．これは，後述の強磁性体の場合に，外部磁場をかけておいて温度を変えれば常磁性相から相転移を経ずに強磁性相に移れるのと同様である．

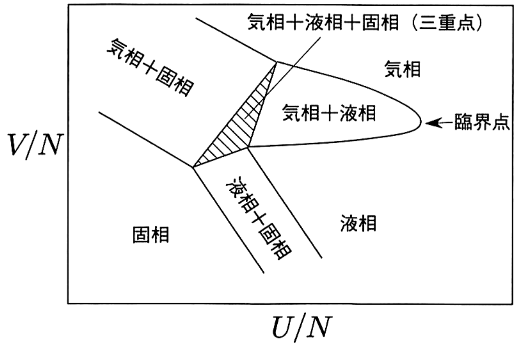


図 15.4　U, V, N を変数に選んで描いた固相・液相・気相の相図の模式図.

るかという点を除くと完全に）定まって，(ii) と (iii) も区別できるのである．この例でわかるように，**エントロピーの自然な変数の一部を示強変数に置き換えてしまうと，一般には，平衡状態との対応が不十分になる．**

したがって，相図もエントロピーの自然な変数 U, V, N で見た方が詳しいことがわかる．そのことを見るために，U, V, N を変数として図 15.1 の相図を描き直したものを，図 15.4 に模式的に示す．ただし，横軸・縦軸を $U/N, V/N$ にとった．$S(U, V, N)$ の同次性，式 (4.16) より，こうしておけば任意の N について同じ図になるからである．図 15.1 との一番大きな違いは，図 15.1 では線（共存線）だった相境界が帯状の領域になっていることである．これは，この図では，図 3.2 の (ii) と (iii) のような異なる平衡状態がきちんと区別されている（すぐ下で述べるように，別の位置で表される）ためである．特に，気相・液相・固相がすべて共存する三重点は，図 15.1 ではたった 1 点にすぎなかったが，この図では斜線をつけた領域に広がっている．また，気相と液相が共存する相境界の領域の幅は，U を増すにつれてどんどん狭くなっていくが，ついに終わってしまう点が臨界点で，それはこの図でも 1 点である．

この相図では，図 15.2 の a から d への点線のような，P を一定に保って温度を上げてゆく状態変化は，たとえば図 15.5 の点線のようになる（個々の物質の基本関係式によって道筋は変わるので，あくまで一例である）．状態 a から出発して，P を一定に保ったまま熱して T を増してゆくと，図の点線のように，U, V が増してゆく．やがて相境界の端の b_s に達すると，液相ができはじめる．さらに熱すると，T, P は変わらないが U, V はどんどん増えてゆくの

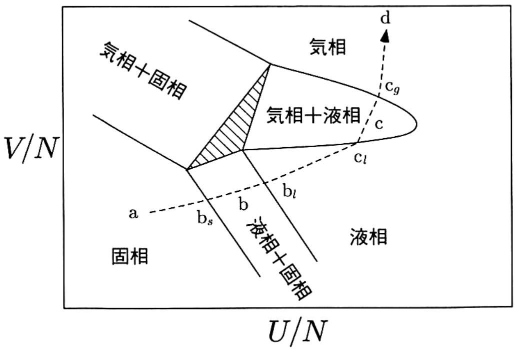


図 15.5 U, V, N を変数に選んで描いた相図では，図 15.2 の a から d への点線のような状態変化は，たとえば図の点線のようになる．図 15.2 の転移点 b,c,e はいずれも相境界の領域を横切る線分になる．

で，相境界の反対側の端 b_l に向かって，線分 b に沿って動いてゆく．この線分 b の上の状態は，図 15.2 における転移点 b の状態に相当し，固相と液相が共存している．

今考えているように P を一定にして熱を加えていく場合には[7]，この共存状態から固相の部分だけを取り出すとそれは状態 b_s にあり，液相の部分だけを取り出すとそれは状態 b_l にある．すなわち，線分 b の上の 1 つの状態における固相の部分のエネルギー，体積，物質量をそれぞれ U_s, V_s, N_s，液相の部分のそれらを U_l, V_l, N_l とすると，$(U_s/N_s, V_s/N_s)$ は点 b_s にあり，$(U_l/N_l, V_l/N_l)$ は点 b_l にある．熱を加えてゆくと，N_s が減って N_l が増えてゆくが，それぞれに比例して U_s, V_s が減って U_l, V_l が増えるので，全系の状態が線分 b の上を移動してゆく間は，固相の部分はずっと b_s に，液相の部分はずっと状態 b_l にあり続けるのである．全系の状態が b_s から b_l に向かって移動してゆくのは，N_s が減って N_l が増えてゆくために，次第に固相部分の寄与が減って液相部分の寄与が増えてゆくからである．そして，系のすべての部分が液相になったとき ($N_s = 0, N_l = N$ となったとき)，相転移が完了する．

さらに熱を加えると，b_l から c_l の方へ向かって状態が動いてゆく．この間，温度は上昇する．やがて液相と気相の相境界の端に達すると，気相ができはじ

7) ♠ 一般に，1 次相転移の相境界の内部の点 (u, v) でそれぞれの相を取り出すと，示強変数の値が $T(u, v)$，$P(u, v)$，$\mu(u, v)$ であるような，相境界の端に位置する単一の相の状態にある．本文のように P を一定に保って熱する実験では，たまたまその端の状態たち（b_s, b_l や c_l, c_g）が，熱する途中で通過する状態でもあるわけだ．

める．さらに熱すると，図3.2の(ii)から(iii)への変化のように，T, Pは変わらないがU, Vはどんどん増えてゆくので，線分cに沿って状態は動いてゆく（異なる平衡状態は，きちんと別の位置で表される！）．この線分の上の状態は，図15.2における転移点cの状態に相当し，液相と気相が共存している．そこからそれぞれの部分だけを取り出すと，相境界の端（液相部分は液相側の端c_l，気相部分は気相側の端c_g）の状態にある．そして，系のすべての部分が気相になるまで熱せられたとき，相転移が完了する．さらに熱すると，再び温度が上昇して，状態はdの方へ動いてゆく．

図15.1では相境界は線であったし転移点は点であったが，本節のようにエントロピーの自然な変数を用いて相転移を記述すると，実は相境界は広がりのある領域であり，転移点は線分であることがわかった．これらの中の状態が，図15.1のように示強変数を含む変数で相図を描いた場合には，つぶされて重なってしまうのである．これは，同じT, Pの値を持つ異なる相があるからである．しかしながら，図15.4よりも図15.1の方が見やすいし，実験では示強変数を制御するケースが多いので，実用上は示強変数を含む変数で描いた相図の方が広く使われている．

問題 15.2 本節で解説した事柄を，図15.4だけを見てくりかえしてみよ（それができなければ，本節の内容を理解したとは言えない）．

15.4 相転移の分類

状態変化の途中に完全な熱力学関数のいずれかが解析的でない領域があったら相転移したと言う，と述べた．一方，12.2.3項で述べたように，$U(S, V, N)$からルジャンドル変換を数多くの変数について実行するほど解析的性質は悪くなる．したがって，（S, V, Nをエネルギーの自然な変数とする系では）最大個数の変数についてルジャンドル変換した$G(T, P, N)$は，完全な熱力学関数の中で最も解析的性質が悪い．ゆえに，相転移の有無を見るには，$G(T, P, N)$の解析的性質を見るのが便利である．そして，相境界でも$G(T, P, N)$は一価連続で左右の1階偏微分係数は有する（12章）ので，1階偏微分可能かどうかで特異性の強弱を分類する習わしである：転移点で$G(T, P, N)$の1階偏

微分係数を持たない（左右の 1 階偏微分係数が異なる[8]）とき，その相転移を**一次相転移** (first-order phase transition) と呼び，そうでない（転移点で $G(T, P, N)$ が 1 階偏微分可能ではあるが解析的でない）相転移を**連続相転移** (continuous phase transition) と呼ぶ.

また，エントロピーの自然な変数が U, V, N ではないような一般の系については，本書では次のようにすっきりと分類しよう[9]：転移点で完全な熱力学関数のいずれかが 1 階偏微分係数を持たない相転移を一次相転移と呼び，そうでない相転移を連続相転移と呼ぶ.

固相・液相・気相の 3 つの相の間の相転移はいずれも，以下で見るように，普通は一次相転移である．ただし，図 15.3 の点線のように臨界点が転移点になるように状態変化させれば，液相・気相転移は連続相転移になる（15.6.5 項）．液相・気相転移に限らず，一般に，連続相転移の転移点を**臨界点** (critical point) と呼ぶ．たとえば，強磁性体に外部磁場をかけずに温度を上げてゆくと，ある温度 T_c において常磁性相へと相転移するが，15.9 節で述べるようにこれは連続相転移であり，$T = T_c$ は臨界点である.

臨界点の近傍では，統計力学で「くりこみ理論」に基づく美しい理論体系ができている．それを説明しようと，統計力学寄りの教科書では，相転移は連続相転移を中心に書かれることが多い．しかし，臨界点という特殊な点の物理に集中するあまり相転移全体の理解がおろそかになることもあるようなので，本書では一次相転移についてもきちんと説明している.

♠ **補足**：相転移の分類の変遷

かつて P. Ehrenfest は，「不連続が G の n 次微係数にはじめて現れるとき，$\boldsymbol{n}$ **次相転移** ($\boldsymbol{n}$th-order phase transition) と呼ぶ」と分類し，この n を相転移の**次数** (order) と呼んだ．上で定義した「一次相転移」の名は（微係数が不連続というのを微分不可能の意味に解釈すれば）これの $n = 1$ のケースと見なせることに由来する．また，多くの連続相転移では，完全な熱力学関数のいずれかが転移点で 2 階偏微分不可能になるので，$n = 2$ のケースと見なせる．そこで，連続相転移のことをしばしば**二次相転移** (second-order phase transition) とも呼ぶ．しかし，完全な熱力学関数のどれもが何回でも微分可

8) この事実を，物理学者はよく「1 階微係数が不連続になる」と表現する.

9) 式 (12.47) で定義された G が 1 階偏微分係数を持つかどうかで分類する流儀もあるようだ.

能（p.19 補足参照）な**コステリッツ・サウレス** (Kosterlitz-Thouless) **転移**と呼ばれる連続相転移が見つかるなど，Ehrenfest の分類の不都合が明らかになったので，今日では上記のような分類が採用されつつある．

15.5 共存する相の示強変数の一致と相律

たとえば液相から気相への転移点では，p.51 図 3.2 (ii), (iii) のように液体と気体が共存している不均一な状態が平衡状態である．この状態のそれぞれの部分を取り出してみると，どちらも均一な平衡状態にあり，一方は液相で他方は気相にある．つまり，それぞれの部分は，まだ相転移していない部分と，相転移が完了した部分なのである．2 つの部分を隔てる壁は設けていないので，定理 8.2 (p.167) より**あらゆる示強変数が一致する**．すなわち，液相と気相が共存する相境界では，それぞれの T, P, μ を T_l, P_l, μ_l と T_g, P_g, μ_g と書くと，

$$T_l = T_g,\ P_l = P_g,\ \mu_l = \mu_g \tag{15.1}$$

が成り立っている．三重点であれば，固相・液相・気相が共存するので，固相の量を添え字 s で表せば，$T_s = T_l = T_g, P_s = P_l = P_g, \mu_s = \mu_l = \mu_g$ が成り立つ．（本書の理論構成では，示強変数の定義式 (5.6) から単純系の示強変数の値は一意的に決まるので，式 (15.1) は実は自明な式なのだが，次のような意義がある：実際に式 (15.1) が成り立つからこそ，たとえ相分離が起こっていても，その単純系の示強変数が式 (5.6) により矛盾なく定義できる．）

逆にいえば，$u \equiv U/N, v \equiv V/N$ を軸とする UVN 表示の相図の中に，**異なる相の間ですべての示強変数が一致してしまうような領域があれば，そこが相転移の相境界である**．u, v を変化させるうちにこのような領域に入れば，相転移が始まる．その相境界が u, v 空間と同じ次元（2 次元）の領域であれば，u, v を変化させていくときに，しばらくの間異なる相が共存するので，一次相転移になる．この場合の相境界を，T, P を軸とする TPN 表示の相図で見ると次元が下がる（帯が線や点になる）．一方，連続相転移では，u, v 空間でも相境界が低い次元をもつ．

以上のことは，もっと一般の，エントロピーの自然な変数が $U, X_1, X_2, \cdots$ の場合でも同様である．たとえば，エントロピーの自然な変数が $U, V, N_1, N_2, \cdots, N_c$ であるような，c 種類の物質より成る単純系を考えよう．全物質量 $N_{\text{tot}} \equiv N_1 + \cdots + N_c$ に対する $U, V, N_1, \cdots, N_c$ の割合を

$$u \equiv U/N_{\rm tot},\ v \equiv V/N_{\rm tot},\ n_j \equiv N_j/N_{\rm tot} \quad (j = 1, 2, \cdots, c) \tag{15.2}$$

と記す．$n_1, \cdots, n_c$ のうち n_c は $n_1, \cdots, n_{c-1}$ だけ与えれば $n_1 + \cdots + n_c = 1$ より自動的に定まるので，エントロピーの自然な変数で見るには，$u, v, n_1, \cdots, n_{c-1}$ を軸とする $(c+1)$ 次元空間の中で相図を描けばよい[10]．すると普通は，異なる相の共存する相境界も $(c+1)$ 次元の領域になる．一方，$T, P, n_1, \cdots, n_{c-1}$ を軸とする相図や，$T, v, n_1, \cdots, n_{c-1}$ を軸とする相図では，一般にはこれよりも次元が下がる．

ところで，相境界から飛び出さないという条件下で独立に値を変えられる示強変数の数 f を**熱力学的自由度**と呼ぶ．c 種類の物質より成る上記の単純系では，そのエネルギー表示の示強変数は $T, P, \mu_1, \mu_2, \cdots, \mu_c$ の $(c+2)$ 個であるが，相境界でなくてもそれらは式 (12.56) のギッブズ-デュエム関係式 $SdT - VdP + N_1 d\mu_1 + \cdots + N_c d\mu_c = 0$ を満たすようにしか変化できないので，$f = c + 2 - 1 = c + 1$ である（変数の数から条件式の数を引いた）．これが r 個の相が共存する相境界になると，示強変数はどの相でも同じ値なのにギッブズ-デュエム関係式はそれぞれの相で満たされねばならないので，通常は

$$f = c + 2 - r. \tag{15.3}$$

これを**相律** (phase rule) とよぶ．定義により $f \geq 0$ だから，この公式は，

$$\text{共存する相の数} \leq c + 2 \tag{15.4}$$

であることを教える．また，今まで論じてきた $c = 1$ の場合には，示強変数である T, P を軸とする相図 15.1 における相境界の次元はちょうど f になるので，相境界の次元が相律からわかる[11]．固相・液相や液相・気相の相境界 $(r = 2)$ は $f = 1$ だから 1 次元領域（曲線），三重点 $(r = 3)$ は $f = 0$ だから 0 次元領域（点），という具合である．

なお，複数の相が共存する相境界では，たとえば図 3.4 (p.54) のように，各相がどの場所に現れるかという空間的な配置に様々な可能性が生ずる．しかし，配置がどうなっていようとも，上記のように示強変数の値は系全体にわたって同じであり，したがって配置には依存しない．同様に，系全体の熱容量も

10) $S/N_{\rm tot} = s(u, v, n_1, \cdots, n_{c-1})$ で考えることに相当する．

11) ♠$c \geq 2$ の場合には，相境界の次元 $\geq f$ である．様々な表示における次元を具体的に与える公式は以下の文献にある：A. Shimizu, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 104001.

配置には依存しないことが容易に示せる．つまり，我々が普通に興味を持つ熱力学的な物理量の値は相の空間的配置には依存せず，その意味で，配置だけが異なるような平衡状態たちは実質的には同じ平衡状態と見なしても構わない．

問題 15.3 ♠α 番目の相における j 番目の物質の物質量 N_j^α の割合 $N_j^\alpha/(N_1^\alpha + \cdots + N_c^\alpha)$ を n_j^α と記す $(j = 1, 2, \cdots, c)$．r 個の相が共存する相境界では，n_j^α の値は相ごとに異なり，T, P の値はどの相でも共通である．そこで，$T, P, n_1^1, \cdots, n_{c-1}^1, \cdots, n_1^r, \cdots, n_{c-1}^r$ のうちで相境界から飛び出さないという条件下で独立に値を変えられる変数の数 f' を考えると，$f' = f$ となることを示せ．これも**相律** (phase rule) と呼ばれる．

15.6 TPN 表示による液相・気相転移の記述

相転移の有無を見るには $G(T, P, N)$ の解析的性質を見るのが便利であると 15.4 節で述べたが，実用上も，N を一定にして T, P を制御するような実験を行うことが多いので，やはり TPN 表示で $G(T, P, N)$ を用いて相転移を考えるのが便利である．そこで本節では，TPN 表示で液相・気相転移を記述してみよう（もちろん，固相・液相転移も固相・気相転移も同様に扱える）．そのために，図 15.6 のように，相図の中の，液相と気相が明確に区別できる領域（すなわち相境界で 2 つに隔てられているような領域）に着目する．

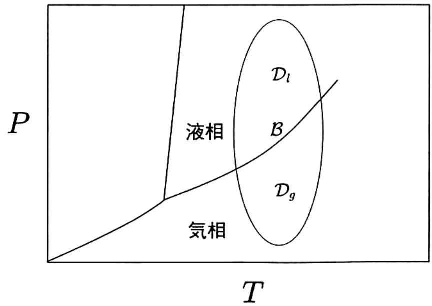


図 15.6 相図の中の楕円で囲んだ領域だけに着目し，そのうちの液相側の領域を $\mathcal{D}_l$，気相側の領域を $\mathcal{D}_g$ と名付ける．相境界 $\mathcal{B}$ は，その共通部分 $\mathcal{D}_l \cap \mathcal{D}_g$ ということになる．

15.6.1 ギッブズの自由エネルギー

ギッブズの自由エネルギー $G(T,P,N)$ は，もともとは図 15.1 のような相図の**全領域で一価連続な関数として定義されている**のだが，図 15.6 の楕円で囲んだ領域だけに着目している場合には，次のように 2 つの関数に分けて考えるとわかりやすい：

$$G(T,P,N)=\begin{cases}G_l(T,P,N) & \text{for } (T,P)\in\mathcal{D}_l,\\ G_g(T,P,N) & \text{for } (T,P)\in\mathcal{D}_g.\end{cases} \tag{15.5}$$

つまり，『水という物質の G は，この領域では，「液相の水のギッブズの自由エネルギー」である G_l と，「気相の水のギッブズの自由エネルギー」である G_g とが，相境界で貼り合わされてできている』と見なすのである．式 (12.39) によると，これは

$$\mu(T,P)=\begin{cases}\mu_l(T,P) & \text{for } (T,P)\in\mathcal{D}_l,\\ \mu_g(T,P) & \text{for } (T,P)\in\mathcal{D}_g\end{cases} \tag{15.6}$$

とも書ける．ただし，$G_l=N\mu_l, G_g=N\mu_g$ である．相境界 $\mathcal{B}\equiv\mathcal{D}_l\cap\mathcal{D}_g$ の上の任意の点（すなわち転移点）を (T_*,P_*) と記そう．12 章で述べたように，完全な熱力学関数の 1 つである $G(T,P,N)$ はいたるところ一価連続であるから，μ は相境界でも連続である：

$$\mu_l(T_*,P_*)=\mu_g(T_*,P_*) \quad \text{for } (T_*,P_*)\in\mathcal{B} \tag{15.7}$$

これは物理的には，15.5 節で述べた「転移点では 2 つの相の μ が等しい」ということを意味している．

ここで，T_*,P_* という表記について説明を加えておこう．本書では，T-P 平面の中の相境界の上の点を (T_*,P_*) と表記する．どの相境界に注目するかをひとたび決めた後は，温度を与えればその温度における P_* は一意的に決まることが多い．図 15.6 の場合もそうなっている．そのような場合には，P_* を温度の関数として

$$P_*=P_*(T), \tag{15.8}$$

と書いてもいいから，相境界の上の点を $(T,P_*(T))$ と書いてもいいことになる．たとえば，図 15.2 の d から e への点線のように T を固定して P を変化させて相境界に達するような場合には，

$$\begin{array}{ccc} \text{最初の状態} & P\text{を増加} & \text{相境界} \\ (T,P) & \longrightarrow & (T,P_*(T)) \end{array} \tag{15.9}$$

というわけである．同様に，圧力を与えればその圧力における T_* が一意的に決まるような場合には，T_* を圧力の関数として

$$T_* = T_*(P), \tag{15.10}$$

と書いてもいいから，相境界の上の点を $(T_*(P), P)$ と書いてもいいことになる．

さて，相境界 $\mathcal{B}$ 以外の領域では，G に特異性はなく偏微分可能である．したがって 1 階偏微分係数は，定理 12.2 (p.268) より，エントロピー $S(T,P,N)$，体積 $V(T,P,N)$，化学ポテンシャル $\mu(T,P)$ を T,P,N の関数として与えるものである．

一方，相境界 $\mathcal{B}$ においては，G_l と G_g とが G が連続になるように（式 (15.7) を満たすように）貼り合わされている（と見なせる）ものの，一次相転移なのだから 1 階偏微分係数のいくつかは存在しない（左右の微係数が異なる）．1 階微係数の中では，$\mu(T,P)$ は上述のように（あるいは式 (12.39) より明らかなように）全領域で存在し連続であるから，転移点で存在しなくなるのは $S(T,P,N), V(T,P,N)$ のどちらかまたは両方である．多くの物質の気相・液相転移では両方が存在しなくなる．すなわち，$(T,P) = (T_*,P_*)$ における左右の偏微分係数を

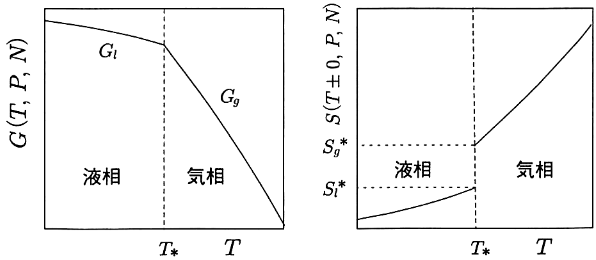


図 15.7 液相・気相転移における $G(T,P,N)$ の T 依存性と，その左右の微係数 $S(T\pm 0,P,N) = -\dfrac{\partial G(T\pm 0,P,N)}{\partial T}$ の振舞いの模式図．G は，「液相の自由エネルギー」G_l と，「気相の自由エネルギー」G_g とが，転移点で，連続につながるように貼り合わされていると見なせる．左右の微係数は，転移点以外では一致し，それぞれその T,P,N における S を与える．

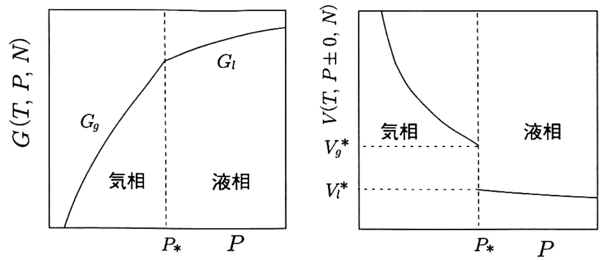


図 15.8 液相・気相転移における $G(T, P, N)$ の P 依存性と，その左右の微係数 $V(T, P \pm 0, N) = \dfrac{\partial G(T, P \pm 0, N)}{\partial P}$ の振舞いの模式図．左右の微係数は，転移点以外では一致し，それぞれその T, P, N における V を与える．なお，横軸が T の図 15.7 では右側が気相だったが，横軸が P のこのグラフでは左側が気相になっていることに注意．

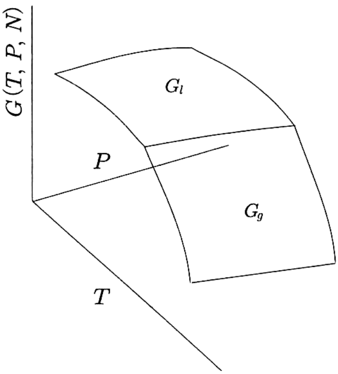


図 15.9 液相・気相転移点付近における，$G(T, P, N)$ の振舞い．

$$\left.\frac{\partial G(T \pm 0, P, N)}{\partial T}\right|_{(T,P)=(T_*,P_*)} \equiv -S(T_* \pm 0, P_*, N), \qquad (15.11)$$

$$\left.\frac{\partial G(T, P \pm 0, N)}{\partial P}\right|_{(T,P)=(T_*,P_*)} \equiv V(T_*, P_* \pm 0, N) \qquad (15.12)$$

と記すと，図 15.7, 15.8 に示すように，

$$\begin{aligned} S(T_* - 0, P_*, N) &< S(T_* + 0, P_*, N), \\ V(T_*, P_* - 0, N) &> V(T_*, P_* + 0, N) \end{aligned} \qquad (15.13)$$

となる．単に $\neq$ というだけでなく不等号の向きまで決まるのは，G の凸性

のためである．したがって，T, P の関数として G を描くと，図 15.9 のように，G_l を表す滑らかな曲面と，G_g を表す滑らかな曲面とが，貼り合わされたようになっている．その接合部が相境界であり，そこでは G は，連続だが左右の偏微分係数は一致しない．また，$G(T,P,N) = N\mu(T,P)$ だから，$\mu(T,P) = \dfrac{\partial G(T,P,N)}{\partial N}$ のグラフも図 15.7〜15.9 の $G(T,P,N)$ のグラフと同じ形になる．

問題 15.4 図 15.6 だけを見て，この項の議論の内容を自分のスタイルでくりかえせ．

15.6.2 相転移における S, V の変化

式 (15.13) のように不等号の向きが決まっているおかげで，相境界を挟んで液相と気相のどちらが高温側とか高圧側に位置するかを見れば，左右の微係数のどちらが液相側か気相側かがわかる．普通は低温・高圧側が液相なので，$S(T_*-0,P_*,N), V(T_*,P_*+0,N)$ が液相側の片側微係数で，$S(T_*+0,P_*,N)$, $V(T_*,P_*-0,N)$ が気相側の片側微係数である．式 (15.5) によると，これらはそれぞれ G_l と G_g の片側微係数に等しいので，S_l^*, V_l^*, S_g^*, V_g^* と略記しよう（図 15.7, 15.8）：

$$S_l^* \equiv S(T_*-0,P_*,N) = -\left.\frac{\partial G_l(T-0,P,N)}{\partial T}\right|_{(T,P)=(T_*,P_*)}, \quad (15.14)$$

$$V_l^* \equiv V(T_*,P_*+0,N) = \left.\frac{\partial G_l(T,P+0,N)}{\partial P}\right|_{(T,P)=(T_*,P_*)}, \quad (15.15)$$

$$S_g^* \equiv S(T_*+0,P_*,N) = -\left.\frac{\partial G_g(T+0,P,N)}{\partial T}\right|_{(T,P)=(T_*,P_*)}, \quad (15.16)$$

$$V_g^* \equiv V(T_*,P_*-0,N) = \left.\frac{\partial G_g(T,P-0,N)}{\partial P}\right|_{(T,P)=(T_*,P_*)}. \quad (15.17)$$

定理 12.2 (p.268) より，$G(T,P,N)$ の左右の偏微分係数がこのように異なる場合，それらは，その T,P,N の値における，S,V の上下限を与える．したがって，転移点においては，

$$S_l^* \le S \le S_g^*,\ V_l^* \le V \le V_g^* \quad (15.18)$$

であることがわかる．

最初液相にあった系を，P を一定に保ってゆっくりと熱するときの状態変化を，もしも UVN 表示で見ていれば，系の平衡状態は図 15.5 の点線のように c_l へ向かって動いて行き，それとともに S も V も連続的に増えてゆく．そして，ちょうど c_l に達したときには，$S = S_l^*, V = V_l^*$ という値になる．つまり，S_l^*, V_l^* は，系の状態がちょうど転移点に達して相転移が始まろうとしていて，まだすべてが液相にあるときのエントロピーと体積なのである．さらに熱を加えると，状態は，線分 c を c_g へ向かって動いて行き，それとともに S も V も連続的に増えてゆく．そしてちょうど c_g に達したときには，$S = S_g^*, V = V_g^*$ という値になる．つまり，S_g^*, V_g^* は，系の状態が転移点から脱しようとする（相転移が終わろうとしている）ところで，ちょうどすべてが気相になったときのエントロピーと体積である．さらに熱を加えると，状態は，c_g を離れ，点線のように進む．それとともに S も V もますます増えてゆく．このように，また要請 II-(iii) からも明らかなように，**準静的に熱する過程をエントロピーの自然な変数による表示である UVN 表示で見れば，S, V は連続的に絶え間なく変化してゆく**のである．これは，**実際の実験で S, V の時間変化を見ていても，連続的に絶え間なく変化してゆく**ことを意味している．なぜなら，実際の実験では（特にゆっくり熱すれば）U の時間変化は連続的だからだ．

ところがこのような連続的変化を TPN 表示で見ると，線分 c が縮まって図 15.2 の 1 点 c になってしまう．c_l も c_g もこの点に含まれる．したがって，TPN 表示で見ると，相転移が始まってから完了するまでの間は，状態がずっと同じ点 c にとどまるように見えてしまう．そのために，点 c を通過するときに S の値が S_l^* から S_g^* へと，V の値が V_l^* から V_g^* へと，ジャンプしたように見えてしまう．これを俗に「一次相転移においてはエントロピーや体積が不連続に変わる」と表現する．しかし，**TPN 表示のような特異的な表示で見るから不連続に変わるように見える**だけで，実際には，上記のように，エントロピーも体積も時間とともに連続的に変化していって相転移が完了するのである[12]．それが式 (15.18) の物理的意味である．

なお，定義から明らかなように，$S_l^*, V_l^*, S_g^*, V_g^*$ の値は，T_*, P_*, N に，すなわち転移点が相境界のどの位置にあるかに依存する．1 本の共存線の上で

12) このことを理解したうえであれば，「一次相転移の前後ではエントロピーや体積が不連続に変わる」といえば，正しい表現になる．

は，普通は式 (15.8) のように温度を与えれば P_* も決まる．そのような場合には，$S_l^*, V_l^*, S_g^*, V_g^*$ は T, N だけの関数になるから，それぞれの密度 $s_l^*, v_l^*, s_g^*, v_g^*$ は（もともと式 (12.45), (12.46) のように s, v が N に依存しないので）T だけの関数ということになる．したがって，

$$S_l^* = Ns_l^*(T),\ V_l^* = Nv_l^*(T),\ S_g^* = Ns_g^*(T),\ V_g^* = Nv_g^*(T) \quad (15.19)$$

と表せることになる．

15.6.3 潜熱

準静的等温過程では $T\Delta S$ が熱の移動量に等しいから，式 (15.18) は次のことを意味する：P を一定に保ったままゆっくりと熱を加えて液相から気相へと相転移させる場合，相転移を完了させて転移点を通過するためには，1 mol あたりで，

$$\frac{T_*(S_g^* - S_l^*)}{N} \equiv q_* \quad (15.20)$$

だけの熱を加える必要がある．水の場合は 1 気圧では $q_* \simeq 41$ kJ/mol である．水が蒸発するときには，これだけの熱を外部系から奪うわけだ．また，逆向きに，気相にある系の P を一定に保ったままゆっくり冷やして液相へと相転移させる場合には，転移点を通過するためには，1 mol あたり q_* だけの熱を外部系に放出する（系から奪う）必要がある．つまり，気体から液体へと「凝結」するときには，系は 1 mol あたり q_* だけの熱を「発熱する」わけだ．熱力学が今日の形で成立する以前は，この事実を，気体が q_* だけの熱をひそかに[13]「持っていた」というように捉えていた．その名残りで，q_* を**潜熱** (latent heat) と呼ぶ．もちろん実際には，気体が同じ温度の液体よりも多く持っているのはエネルギーであって「熱」ではない．

潜熱(せんねつ)があるということは，転移点においては，少しぐらい熱を加えても温度が変わらないということである．したがって，式 (13.13) で定義された**定圧熱容量が転移点では無限大になる**[14]．13.3.1 項で述べたように，これを利用す

13) 温度は熱素の量と密接に関係すると考えられていたので，同じ温度なのに熱素の量が多いのは，ひそかに隠し持っていると見なされたのだ．

14) このことは定義 (13.13) から一目瞭然なのに，式 (13.14) を $S(T, P, N)$ が存在しない転移点にまで無理矢理に適用して，「S が不連続だから式 (13.14) により比熱が発散する」という「説明」をよく見かける．そのような不正確なのに遠回りな（近道ならば不正

れば，特定の温度（転移温度）に固定された熱浴が容易に実現できる．

ここで述べたのと同様のことは固相と液相の間や，固相と気相の間の相転移についても言える．すなわち，熱を加えてこれらの相の間を相転移させる場合，相転移を完了させて転移点を通過するためには，一定の潜熱を加えるか奪う必要があり，転移点で定圧比熱が発散する．これは，**連続相転移にはない，一次相転移に特有な現象**である[15]．

なお，潜熱を細かく分類するときには，液相 $\leftrightarrow$ 気相の潜熱を**蒸発熱**，固相 $\leftrightarrow$ 液相の潜熱を**融解熱**，固相 $\leftrightarrow$ 気相の潜熱を**昇華熱**と呼ぶ．

15.6.4 ♠クラペイロン-クラウジウスの関係式

液相から気相へと相境界 (T_*, P_*) を通過すると，S, V の値は S_l^*, V_l^* から S_g^*, V_g^* へと変化することを 15.6.2 項で見た．これらはどれも 1 つの関数 G で与えられる量であるから，一定の関係がある．これについては，微分不可能性を考慮せずに議論している教科書が多いので，少し丁寧に説明しよう[16]．

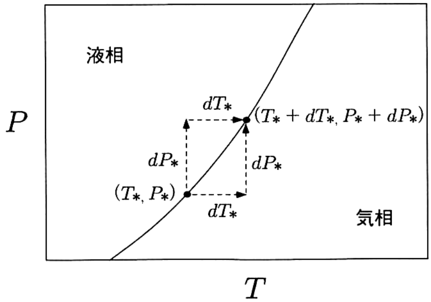


図 15.10 相境界である共存線の上の 2 点 (T_*, P_*) と $(T_* + dT_*, P_* + dP_*)$ を考える．

図 15.10 のように，共存線（相境界）の上の 2 つの点，(T_*, P_*, N) と $(T_* + dT_*, P_* + dP_*, N)$ を考える．これらはどちらも転移点であるが，点 (T_*, P_*, N) から点 $(T_* + dT_*, P_* + dP_*, N)$ へと移ったときの G の値の変化を，図の点線

確でも許せるのだが）説明は筆者は嫌いであるが，人と会話する便宜を考えると，そのような言い方も知っておいた方がよい．

15) ♠ ただし，15.4 節の定義から明らかなように，**一次相転移なら必ず潜熱があるというわけではない．**

16) ♠♠ もしも領域 $\mathcal{D}_l$ だけで定義された関数 $\mu_l = G_l/N$ を $\mathcal{D}_g$ の側へと解析接続でき

のような 2 通りの方法で計算してみる．1 つめは，共存線の液相側を通るように，まず P を増してから次に T を増す．すると，dT_*, dP_* の 1 次までの精度で，

$$
\begin{aligned}
& G(T_* + dT_*, P_* + dP_*, N) - G(T_*, P_*, N) \\
&= \frac{\partial G(T_*, P_* + 0, N)}{\partial P_*} dP_* + \frac{\partial G(T_*, P_* + dP_*, N)}{\partial T_*} dT_* \\
&= \frac{\partial G(T_*, P_* + 0, N)}{\partial P_*} dP_* + \frac{\partial G(T_* - 0, P_*, N)}{\partial T_*} dT_* \\
&= V(T_*, P_* + 0, N) dP_* - S(T_* - 0, P_*, N) dT_* \\
&= V_l^* dP_* - S_l^* dT_*. \qquad (15.21)
\end{aligned}
$$

ふたつめは，共存線の気相側を通るように，まず T を増してから次に P を増す．すると，同様な計算から，

$$
\begin{aligned}
& G(T_* + dT_*, P_* + dP_*, N) - G(T_*, P_*, N) \\
&= V(T_*, P_* - 0, N) dP_* - S(T_* + 0, P_*, N) dT_* \\
&= V_g^* dP_* - S_g^* dT_*. \qquad (15.22)
\end{aligned}
$$

$G(T_*, P_*, N)$ は一価連続だから，これら 2 つの表式は一致しなければならない：$V_l^* dP_* - S_l^* dT_* = V_g^* dP_* - S_g^* dT_*$．これを変形すると，

$$
\frac{dP_*}{dT_*} = \frac{S_g^* - S_l^*}{V_g^* - V_l^*}. \qquad (15.23)
$$

さらに，潜熱の定義式 (15.20) と，1 mol あたりの液相から気相への体積変化

$$
\frac{V_g^* - V_l^*}{N} \equiv \Delta v_* \qquad (15.24)
$$

を用いると，上式は

$$
\frac{dP_*}{dT_*} = \frac{q_*}{T_* \Delta v_*} \qquad (15.25)
$$

とも書ける．これを**クラペイロン-クラウジウス** (Clapeyron-Clausius) **の関係式**と言う．この関係式を用いることにより，どんな物質でも，転移点における温度 T_*，体積密度変化 Δv_*，潜熱 q_*，その転移点における共存線の傾き $\dfrac{dP_*}{dT_*}$，のうちの 3 つがわかれば，残りの 1 つもわかることになる（下の問題）．これも熱力学の強大さの一例である．

るならば議論は簡単になるが，**そのような解析接続は一般にはできないらしい．**

なお，以上の導出は，2つの相の共存線であれば，気相と液相の共存線でなくても同様なので，固相と液相とか固相と気相の共存線の場合にも，クラペイロン-クラウジウスの関係式は成り立つ．

問題 15.5 水の液相・気相転移は，1気圧 ($\simeq 10^5$ Pa) では $T_* \simeq 100$℃ で起こり，そのときの潜熱（蒸発熱）は $q_* \simeq 4 \times 10^4$ J/mol で，体積変化は $\Delta v_* \simeq 3 \times 10^{-2}$ m^3/mol である．圧力が 0.9 気圧に下がる山の上では，転移温度（沸点）はおよそいくらになると見積もれるか？

15.6.5 臨界点と連続相転移

図 15.6 の楕円の領域を右側に膨らませていって，ちょうど臨界点を含むところまで広げてやれば，図 15.3 の点線のような臨界点を通る状態変化にも，上記の計算がそのまま使える．その場合の転移点は臨界点になるが，そこでは，$S_l^* = S_g^*, V_l^* = V_g^*$ となり，S も V も，TPN 表示で見ても連続に変化するようになる．これは，G が1階偏微分できるようになったことを意味するが，臨界点は（ギリギリで）相境界であることは変わりないから，G の高階偏微分などに特異性が残る．すなわち，連続相転移になる．

要するに，液相から気相へと状態変化させる道筋を臨界点に近づけてゆくと，だんだん $|S_g^* - S_l^*|, |V_g^* - V_l^*|$ が小さくなってゆき，ついに 0 になってしまった点が臨界点であり，そのときに相転移の種類は一次相転移から連続相転移に変わるのである．

連続相転移の相境界は，この例では T-P 平面内の一点だけであったが，もちろん，線分になるものもある．たとえば，液体ヘリウムには He I, He II と名付けられた2種類の相があるが，その間の相転移は連続相転移であり，その相境界は T-P 平面内の線分になっている．だから，たとえば P を一定にして T を変化させる実験の場合，P の値が異なれば転移点（臨界点）の温度 T_c の値は異なる．逆に言えば，そのような臨界点が集まって線分を成したのが相境界である．

なお，潜熱がある一次相転移では定圧熱容量 C_P が転移点で発散したが，連続相転移の場合には，$S_l^* = S_g^*$ だから潜熱はゼロであり，C_P は必ずしも発散しない．

15.7　♠TVN 表示による相転移の記述

相転移を熱力学の基本原理に照らして理解してもらうために，15.3 節では固相・液相・気相の間の相転移を UVN 表示で記述した．一方，（N を一定にして）T, P を制御するような実験を行うことが多いことから，15.2 節と 15.6 節では TPN 表示で同じ相転移を記述した．そのような実験と並んで多いのが，（N を一定にして）T, V を制御するような実験である．そこで本節では，TVN 表示で記述してみよう．

15.7.1　♠ 相図と F の解析的性質

TVN 表示の（すなわち T, V, N を変数として描いた）相図の例を，図 15.11 に模式的に示す．ただし，横軸・縦軸を $T, V/N$ にとった．F は，その密度 f を用いて $F = Nf(T, V/N)$ と表せるので，こうしておけば任意の N について同じ図になるからである．

これは，UVN 表示の相図 15.4 を U 軸方向に歪めながら圧縮したような感じになっている．U と T は一般には直線関係にはないから歪み，U の値が異なっても T の値が同じ状態がありうるから圧縮されるのである．その結果，

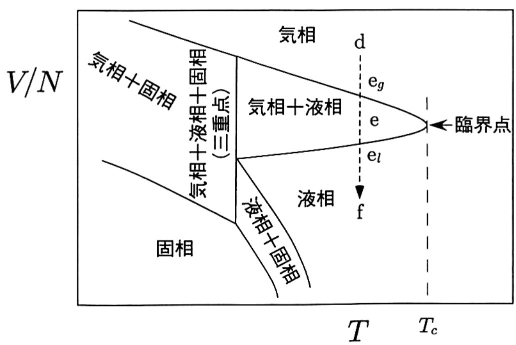


図 15.11　T, V, N を変数に選んで描いた固相・液相・気相の相図の模式図．図 15.2 の d から f への点線で示した状態変化は，たとえば図の点線のようになる．図 15.2 の転移点 e は，この図では相境界の領域を横切る線分 e になる．e の上では，気相の状態 e_g と液相の状態 e_l が共存する．

三重点は横に圧縮されて垂直な[17]直線になっている．しかし，2 相の境界はどれも，帯状に広がったままである．

ちなみに，もしも V の代わりに P を変数に採用していたならば，V の値が異なっても P の値が同じ状態がありうるから V 方向にも圧縮され，V が大きいほど P が小さいので，縦軸の上下がひっくり返る．そうして得られたのが TPN 表示の相図 15.1 で，三重点は一点に縮まり，2 相の境界はどれも曲線になっていた．

実は，TVN 表示の相図においても，2 相の境界が帯ではなくて曲線になってしまうことが原理的にはありうる．たとえば，（同じ N に対して）液相と固相とで T, P, μ も V も同じ値をとるような物質があれば，その物質の液相・固相の境界は，TVN 表示の相図でも曲線になる．**そういう特殊なケースを除くと，三重点以外の領域では，$\boldsymbol{TVN}$ 表示の相図 15.11 の各点と $\boldsymbol{UVN}$ 表示の相図 15.4 の各点とは一対一に対応し，それらのどの点でも $\boldsymbol{F(T, V, N)}$ は $\boldsymbol{S(U, V, N)}$ と同様に連続的微分可能**である．一方，三重点では，$S(U, V, N)$ は連続的微分可能なのに $F(T, V, N)$ は特異的になる（15.7.4 項）．以下では，これらのことを具体的に見てゆこう．

15.7.2 ♠ 液相・気相転移点付近の F の振舞い

15.6 節では，図 15.6 の楕円で囲んだ領域付近（液相・気相転移点付近）の $G(T, P, N)$ の振舞いを見た．本節では，同じ領域（に対応する TVN 空間内の領域）における $F(T, V, N)$ の振舞いを見よう．

我々はすでに G の振舞いを知っているのだから，G から F を求めることにしよう．それには，式 (12.33) からわかるように，変数 P についてだけ逆ルジャンドル変換すればよい：

$$F(T, V, N) = \Big[G(T, P, N) - PV\Big](T, V, N). \tag{15.26}$$

すなわち，$F(T, V, N)$ と $G(T, P, N)$ で共通な変数である T, N の一組の値ごとに，T, N を固定して P についてだけ逆ルジャンドル変換を行えばよい（それをすべての T, N の値について行えば $F(T, V, N)$ が求まる）．したがって，図 15.8 (p.337) の左側のグラフを逆ルジャンドル変換することになる．すると，微係数 $P(T, V, N) = -\dfrac{\partial F(T, V, N)}{\partial V}$ の V 依存性を示すグラフは，図 15.8

17) 垂直になる理由は，三重点の温度が決まっているからである．

の右側のグラフを寝かせて，ジャンプしているところを直線でつなげたものになるから，連続である．つまり，$G(T,P,N)$ が P について微分不可能だったのと対照的に，$F(T,V,N)$ は，V について微分可能で，微係数も連続である！

特に，$G(T,P,N)$ が微分不可能になっている（図 15.8 の右側のグラフがジャンプしている）転移点（相境界）$P = P_*$ においては，数学の定理 11.4 (p.241) より，$F(T,V,N)$ には V の関数として直線になっている区間が現れ，その区間 $V_l^* \le V \le V_g^*$ が V で見た相境界になる．これが図 15.11 の線分 e である．式で書くと，11.3.4 項の (ii) により，転移点 (T_*,P_*,N) に対応する相境界 $V_l^* \le V \le V_g^*$ において，F は V の関数として，

$$F(T_*,V,N) = G(T_*,P_*,N) - P_*V \quad \text{for } V_l^* \le V \le V_g^* \tag{15.27}$$

のように，傾きが $-P_*$ の直線になる．ここで，T_* と P_* は「共存線の上の点」という条件から相互に関連していて，特定の共存線に着目することを決めておけば，多くの場合に式 (15.8), (15.19) のように表せる．その場合，上式は次のようにも書ける：

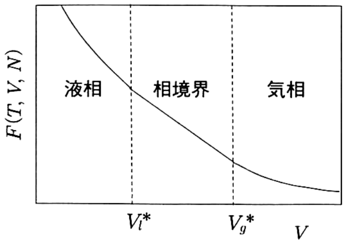
$$\begin{aligned} F(T,V,N) &= G(T,P_*(T),N) - P_*(T)V \\ &\quad \text{for } Nv_l^*(T) \le V \le Nv_g^*(T). \end{aligned} \tag{15.28}$$

すなわち，相境界では $F(T,V,N)$ は V について直線になっていて，その切片 $G(T,P_*(T),N)$ と傾き $-P_*(T)$ は T の関数になっている．

逆に言えば，$F(T,V,N)$ が V について直線になっている部分を持っていると，数学の定理 11.4 (p.241) より，V についてルジャンドル変換した $G(T,P,N)$ が P について微分不可能になるが，それは一次相転移を意味する．これは一般の場合でも同様だから，

定理 15.1 自然な変数のなかに 2 個以上の示量変数を含むような完全な熱力学関数のいずれかに，1 つの示量変数について（他の変数を固定したときに）直線になる部分があれば，その示量変数を変化させてゆくときにその直線部分（あるいは，その示量変数に共役な示強変数を変化させてゆくときに，その直線部分に対応する点）を相境界とする一次相転移が起こり，相境界では不均一な平衡状態が出現する．

前に紹介した定理 4.4 (p.84) は，この定理を一般化したものと見ることもでき



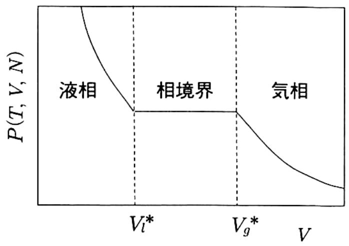


図 15.12 液相・気相転移における，$F(T,V,N)$ とその微係数 $P(T,V,N) = -\dfrac{\partial F(T,V,N)}{\partial V}$ の V 依存性の模式図.

る.

問題 15.6 ♠ 定理 4.4 (p.84) を証明せよ.

以上のことから，$F(T,V,N)$ とその微係数 $P(T,V,N)$ の，V 依存性を描いたグラフは図 15.12 のような形になる．$P(T,V,N)$ のグラフは，温度一定のときの P を V の関数としてプロットしたものだから，**等温曲線**という名で文献によく出てくるものである．等温曲線を見ればわかるように，温度を一定にして体積を変えていくと，相境界で圧力は一定になる．その理由は（ここまでの説明でも明らかだが，もっと直接的には）図 15.1 で温度一定のまま気相から液相へ転移させると，相境界の圧力は，それぞれの温度ごとに一意的に決まってしまうからである．物理的には，ピストンを引くなどして体積を無理矢理増やそうとすると，物質は，相境界では，熱浴から熱をもらって液相の一部を気相へと転移させることにより，P を一定に保ったまま体積を増すのである．

なお，温度を上げると，等温曲線は（圧力が上がるので）全体的に上方にシフトし，相境界の幅 $V_g^* - V_l^*$ は狭くなる．そして，どんどん温度を上げて，ついに相境界の幅がゼロになったところが臨界点である．

問題 15.7 15.6 節だけを見て，図 15.12 を自分で描け．

一方，$F(T,V,N)$ の T 依存性は次のようになる．図 15.7 (p.336) で見たように，$G(T,P,N)$ の T 依存性には，左右の微係数が異なるという特異性があった．15.7.1 項でも述べたように，そのような特異性は（今考えている領域

は三重点ではないので，特殊なケースを除くと）$F(T,V,N)$ では消えてしまう．そして，11.2 節，11.4.2 項の一般論を適用すれば，両者の微係数 $S(T,V,N) = -\dfrac{\partial F(T,V,N)}{\partial T}$，$S(T\pm 0,P,N) = -\dfrac{\partial G(T\pm 0,P,N)}{\partial T}$ の間の関係が次のようになることがわかる．まず相境界以外では単純で，式 (11.29) より，$S(T,P,N)$ は $S(T,V,N)$ を T,P,N の関数として表したものである：

$$S(T,P,N) = \big[S(T,V,N)\big](T,P,N). \tag{15.29}$$

一方，相境界（転移点 (T,P_*,N)）においては，$G(T,P,N)$ の左右の微係数が一致しなくなる．そのため，式 (11.75) より[18)]，その左右の微係数 $S(T\pm 0,P_*,N)$ は，この転移点を TVN で見たときの相境界 $V_l^* \le V \le V_g^*$ の両端における $S(T,V,N)$ に等しい：

$$S(T\pm 0,P_*,N) = \begin{cases} S(T,V_g^*,N) \\ S(T,V_l^*,N) \end{cases} \quad \text{（複号同順）}. \tag{15.30}$$

そして，式 (11.78) を得たのと同様の考察をすればわかるように，相境界の内部，すなわち $V_l^* < V < V_g^*$ では，$S(T,V,N)$ は上記の両端の値の中間の値を連続的に移り変わる．

N に関する微係数についても述べておくと，$\mu(T,P) = \dfrac{\partial G(T,P,N)}{\partial N}$ が連続だったので，G よりも解析的性質の良い F の微分である $\mu(T,V) = \dfrac{\partial F(T,V,N)}{\partial N}$ も連続である．したがって，式 (11.29) より，$\mu(T,P)$ は単に $\mu(T,V)$ を T,P の関数として表したものである．

以上のことから，$G(T,P,N)$ とは異なり，**$F(T,V,N)$ は（特殊なケースを除くと）三重点以外では連続的微分可能**だとわかった．12.2.2 項において，「$U(S,V,N)$ や $S(U,V,N)$ を多くの変数についてルジャンドル変換するほど解析的性質が悪くなる」と述べたが，これはその良い例になっている．この項で見たように，TVN 表示で $F(T,V,N)$ を用いて相転移を見ると，TPN 表示で $G(T,P,N)$ を用いて見るよりも，良好な解析的性質のために相境界の内部まで詳しく見ることができる（たとえば，相境界の内部 $V_l^* < V < V_g^*$ の特定の V の値における S の値がわかる）．その反面，相境界の内部までは興味がないような場合には，内部まで見えてしまうことがかえって煩わしくなり，解析が煩雑になることもある．

18)　h_1, f をそれぞれ G, F に，p_1, x_1, x_2 をそれぞれ $-P, V, T$ に対応させる．

15.7.3 ♠F が直線になる物理的理由

相境界において，F が V の関数として式 (15.27) のように直線になる理由は，数学的には上で説明したとおりである．ここでは物理的な理由を説明しよう．

今のように T を一定に保ったまま V を変えていく場合には，相境界で共存する液相と気相は，どちらもずっと $T = T_*$, $P = P_*$ であり続けるために，それぞれの部分を一定の物質量（たとえば 1 mol）だけ取り出すと，実は相転移の間ずっと同じ平衡状態にある．つまり，V とともに変わってゆくのは，それぞれの相にある物質量の割合だけなのである．そこで，ある V ($V_l^* \leq V \leq V_g^*$) における気相部分の物質量を N_g，液相部分の物質量を N_l と記し ($N_g + N_l = N$)，それぞれの割合

$$\nu \equiv N_g/N, \quad 1 - \nu = N_l/N \tag{15.31}$$

である**モル分率**で V と F を表してみよう．

$V = V_l^* = Nv_l^*$ ではすべてが液相にある ($\nu = 0$) し，$V = V_g^* = Nv_g^*$ ではすべてが気相にある ($\nu = 1$) が，それぞれにおける F の値を

$$F_l^* \equiv F(T_*, V_l^*, N) = Nf(T_*, v_l^*) \equiv Nf_l^*, \tag{15.32}$$

$$F_g^* \equiv F(T_*, V_g^*, N) = Nf(T_*, v_g^*) \equiv Nf_g^* \tag{15.33}$$

と記そう．中間の V ($V_l^* < V < V_g^*$) においては，液相の体積は $N_l v_l^* = (1-\nu)V_l^*$ だし，気相の体積は $N_g v_g^* = \nu V_g^*$ であるから，V をモル分率 ν で表すと，

$$V = (1-\nu)V_l^* + \nu V_g^* = V_l^* + \nu(V_g^* - V_l^*). \tag{15.34}$$

このとき，液相部分だけすべて取り出した物の F は $N_l f_l^* = (1-\nu)F_l^*$ であるし，気相部分だけすべて取り出した物の F は $N_g f_g^* = \nu F_g^*$ であるから，全体の F は相加性より，

$$F(T_*, V, N) = (1-\nu)F_l^* + \nu F_g^* = F_l^* - \nu(F_l^* - F_g^*). \tag{15.35}$$

これらの表式を見ると，V と ν の関係も，F と ν の関係も，どちらも線形である．したがって，V を増すとともに，ν は線形に（$V_g^* > V_l^*$ なので）増加し，F は線形に（式 (15.27) より $F_l^* > F_g^*$ なので）減少する．つまり，相境界における F は，F_l^* から F_g^* へと，V の関数として直線的に減少する．

直感的に言うと，F が「液相の F」から「気相の F」へと「切り替わる」仕方が，液相の物質量を減らして気相の物質量を増やしてゆくように切り替わるのである．これが，式 (15.27) のように F が変化する物理的意味である．そして，その結果として，F は V の関数として上に出っ張らずにすむことになり，F の凸性が保たれる．凸性は自由エネルギー最小の原理のために必要であったから，こうしてすべてのつじつまが合うのである．

また，式 (15.34) より，モル分率が系全体の体積 V から求まることがわかる：

$$\nu = \frac{V - V_l^*}{V_g^* - V_l^*} = \frac{v - v_l^*}{v_g^* - v_l^*}. \tag{15.36}$$

つまり，図 15.11 の点線のように T を一定に保って V を減らしてゆくとき，図で点 $(T, V/N)$ が線分 e の上のどこにいるかを見れば，気相のモル分率が

$$\nu = \frac{\text{点 } (T, V/N) \text{ から } \mathrm{e}_l \text{ までの長さ}}{\text{線分 e の長さ}} \tag{15.37}$$

により求まる．したがって，図 3.2 (ii), (iii) において，液相の水の量と気相の水の量は，T, V, N さえ与えれば（したがって U, V, N さえ与えれば）それぞれ一意的に定まる（予言できる）．このように，**熱力学は，たとえ相境界でも十分な予言能力を持っている**のである．

15.7.4 ♠♠ 三重点における F の振舞い

上で述べたようなことは，液相・気相転移に限らず，固相・液相転移でも固相・気相転移でもまったく同様である．ただ，三重点だけは少し話が変わる．本質的な相違点は，三重点では (T, V, N) が (U, V, N) と一対一に対応しなくなることである．その結果，$F(T, V, N)$ は連続的微分可能でなくなり，たとえば T に関する左右の微係数 $S(T \pm 0, V, N) = -\dfrac{\partial F(T \pm 0, V, N)}{\partial T}$ が一致しなくなる．

そのような場合の $S(T \pm 0, V, N)$ の意味も，ルジャンドル変換の一般的性質からわかる．すなわち，$S(T \pm 0, V, N)$ は，(T, V, N) が図 15.11 の三重点内にあるような状態の S の上下限を与える：

$$\begin{aligned} S(T - 0, V, N) &\leq \left[\text{体積が } V \text{ で物質量が } N \text{ であるような状態のエントロピー}\right] \\ &\leq S(T + 0, V, N). \end{aligned} \tag{15.38}$$

三重点内で U, V, N を変化させると，S の値はこの範囲の値を連続的に変化し

てゆくのである．

以上のように，特異性のある関数のルジャンドル変換を理解すれば，相転移の熱力学は，三重点のような特異性が最も大きな状態までも，きちんと理解できる．

問題 15.8 ♠♠UVN 表示の相図 15.4 において，三重点が三角形になっている物理的理由を考えよ．

15.8 ♠ 秩序変数

前節までの議論では，気相や液相だけでなく固相の平衡状態も U, V, N で指定できるとしていた．しかし，多くの固体は平衡状態では結晶構造を持っており[19]，結晶の向き（結晶のそれぞれの軸がどの方向を向いているか）が異なる平衡状態は，U, V, N の値が同じでも，圧縮率などの方向依存性により区別でき，マクロに見て異なる状態である．したがって，要請 II-(iv) を満たすためには，実は，エントロピーの自然な変数は U, V, N だけでは足りない．それでも，普通の固体の場合は，幸いなことに残りの要請はすべて満たすことがわかっており，そのため，結晶の向きが影響する物理量（圧縮率など）にいっさい興味がない（測らない）場合には，熱力学で解析できたのである．では，それらの物理量にも興味があるときに必要になる，要請 II-(iv) を満たすような定式化は具体的にどうなるのか？　これについて考察しよう．

15.8.1 ♠ 秩序の発生と対称性の破れ

原子が結晶を組んでいると，原子の並び方に一定の**秩序** (order) がある．この秩序のために，圧縮率などに異方性が現れるわけだ．そこで，この秩序の様子を表すようなマクロ変数（の組）を U, V, N に加えておけば，結晶の向きの異なる平衡状態を区別する熱力学を構成できる．このように，相が持つ秩序を表すマクロ変数を，一般に**秩序変数** (order parameter) と呼ぶ．前節で論じた固相・液相転移のように，**秩序変数の値が異なる相の間の相転移は，秩序変数の値の変化で相転移を特徴づけることができる**[20]．そのような秩序変数を含

19) 結晶構造を持たないガラスや非晶質半導体などは，純粋な平衡状態ではなく，平衡状態に達するまでの時間が極端に長い非平衡状態と見なすのが普通である．

20) もちろん，気相・液相転移のように，**秩序変数の値の変化が伴わない相転移もある**．

む熱力学について説明しよう．

相転移して新しい秩序ができるということは，相転移の結果，系の平衡状態の対称性が下がったことを意味する．たとえば，液相は特別な方向がないので，「1 つの平衡状態を，任意の向きに任意の角度に回転しても，マクロに見て同じ状態である」という高い回転対称性を持っている．それが固相に相転移すると，結晶方位という特別の方向ができるために，同じ平衡状態に移す回転は，特定の軸のまわりの特定の角度のものに限られる[21)]．すなわち，対称性が下がる．このように，相転移の結果として系の平衡状態の対称性が下がることを，一般に，（自発的）**対称性の破れ** (symmetry breaking) と呼ぶ．**秩序変数がゼロでない値を持つようになるということは，対称性の破れが起こったことを意味する**のだ．

この定義では，マクロ系の物理学の立場から「対称性の破れ」が定義されているが，ミクロ系の物理学の立場では次のようになる：ミクロ系の物理学で系を記述したときに系がもともと持っていた対称性の一部を平衡状態が持っていないとき，それを（自発的）**対称性の破れ**と呼ぶ．たとえば，多数の原子の集まりを記述するシュレディンガー方程式は高い回転対称性を持っているが，気相や液相の平衡状態であればその対称性をそのまま維持している．それに対して固相の平衡状態はその対称性が「破れて」いる，というわけである．

系のマクロな状態の違いは，系のマクロな性質のみならず，ミクロな性質にも大きく影響する．状態がマクロに違うということは，違いがミクロな範囲内には収まりきらないということだから，きわめて大きな違いになるからだ．特に，**系のマクロ状態が何かの対称性を失えば，系のミクロな性質もその対称性を失ってしまう**．このため，場の量子論のようなミクロ系の物理学においても，対称性の破れは決定的な役割を演じている．これについては次章でも述べるであろう．

15.8.2 ♠ 秩序変数の満たすべき条件

熱力学の観点からは，秩序変数は次のような性質を持つように選ぶのが理想的である：

21) たとえば結晶が立方格子であれば，1 つの格子方向を軸とする $\pm 90^\circ$ の回転で同じ状態に移る．

(1) 相加変数である（もちろん相加変数の密度でもよい[22]．いつでも相加変数に戻せるからだ）．

(2) 秩序のある相だけでなく，秩序のない相でも定義できていて，前者ではゼロでない値をとり，後者ではゼロになる[23]．

(3) 秩序がない相のエントロピーの自然な変数に秩序変数だけ加えれば，秩序がある相のエントロピーの自然な変数になる．

(4) 秩序変数の数は，物質の量や体積をいくら増やしても（同じ物質の単純系である限り）増えない．

これらの条件を満たすように秩序変数を選んでやれば，きっちりと熱力学の理論に乗る．すなわち，相図の中の自分が着目する領域内に秩序変数がゼロでなくなる相があるのであれば，その領域全体を，秩序変数を加えたエントロピーの自然な変数で論ずればよい．

たとえば，固相を含む領域で固相-液相とか固相-気相の相転移を論ずる場合には，液相や気相でも，固相の秩序変数を U, V, N に加えておいて議論すれば，相ごとに変数を取り替えるような煩雑なことをしなくてすみ，本書の熱力学の議論がそっくりそのまま当てはまる．そのようにすると，液相と気相においては，秩序変数の値がゼロなので U, V, N をエントロピーの自然な変数にとったときと同じ結果になる．一方，固相では秩序変数の値が結晶の向き（や秩序の度合い）を指定してくれるので要請 II-(iv) も満たされる．

固相において，秩序変数を考慮しなかった前節までの結果が違ってこないか心配かもしれないが，それは大丈夫である．なぜなら，前節までは，結晶の向きが関係するような量や現象は論じなかったからである．たとえば，液相から固相への転移温度は，（何か特別な外場でもかかっていない限りは）空間に特別な方向はないので，結晶の向きとは無関係である．このような事情から，通常は，固相・液相・気相の間の一次相転移の問題では結晶の向きには興味がなく，秩序変数を省略してしまうのである．

実を言うと，固相の場合には，秩序変数を上記の (1)〜(4) を満たすように

---

22) 特に，無限体積極限をとる場合には，相加変数の値は発散してしまうから，相加変数の密度を使う必要がある．

23) ゼロでなくても一定値ならよいのだが，一定値ならば原点をずらしてゼロにしておくのが便利である．

構成しようとすると，次の項で述べるように面倒になる．それもあって，**統計力学や物性理論では，これらの条件，特に (3) は，(固相に限らず) 要求しないことも少なくない．**

それに対して，強磁性・常磁性転移などの場合は，秩序が現れて秩序変数がゼロでない値になること自体に最も興味が持たれることが多いし，上記の (1)〜(4) を満たすように秩序変数を構成するのも容易である．そのような例を 15.9 節で述べるので，そこで秩序変数の扱い方を学んで欲しい．

15.8.3 ♠♠ 固相の秩序変数

統計力学や物性理論では，固相の秩序変数は次のような量に選ぶことが多い．簡単のため，1 種類の原子だけから成る物質を考える．$\vec{k}$ を平均原子間隔の逆数程度の大きさのベクトル，j 番目の原子の位置を $\vec{r}_j$ として，

$$D_{\vec{k}} \equiv \sum_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \tag{15.39}$$

という量を考える．和はすべての原子についてとるから，これは明らかに相加的であり，上記の条件 (1) は満たす．もしも原子たちが結晶を組んでいれば，$\vec{r}_j$ たちが結晶の周期で並ぶので，波数ベクトル $\vec{k}$ が結晶の逆格子ベクトル[24] $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3$ に等しいところで，$D_{\vec{k}}$ が $O(V)$ の高さのピークを持つようになる．他方，液相や気相では，$\vec{r}_j$ たちはランダムなので，$D_{\vec{k}_1}, D_{\vec{k}_2}, D_{\vec{k}_3}$ はいずれも $o(V)$ である．示量変数の大きさが $o(V)$ であればゼロと見なすのが熱力学であったから，液相や気相の $D_{\vec{k}_1}, D_{\vec{k}_2}, D_{\vec{k}_3}$ はゼロであると言ってよい．このように，$D_{\vec{k}_1}, D_{\vec{k}_2}, D_{\vec{k}_3}$ がゼロであるかどうかが，原子が結晶を組むという秩序の有無と対応する．このことから，統計力学や物性理論では，$D_{\vec{k}_1}, D_{\vec{k}_2}, D_{\vec{k}_3}$ を秩序変数として採用することが多いのである．

しかし，このままでは条件 (3) か (4) が満たされず，熱力学の秩序変数としては不満である．実際，$D_{\vec{k}_1}, D_{\vec{k}_2}, D_{\vec{k}_3}$ の値がたとえば $1 \times 10^{23}, 2 \times 10^{23}, 3 \times 10^{23}$ と与えられたとしても，与えられるのはこの 3 つの実数だけだから，結晶がどの方向を向いているのかわからず，条件 (3) が満たされていない．$\vec{k}_1$, $\vec{k}_2, \vec{k}_3$ の値がいくらであったかの情報も必要なのだ．しかし，$\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3$ は相加的ではない．それならばすべての $\vec{k}$ に対する $D_{\vec{k}}$ を採用しようかと思うかも

24) 結晶における原子の並びの規則性を反映したベクトル．詳しくは固体物理学の教科書を参照せよ．

しれないが，それでは条件 (4) が満たされない．

この問題を解決するためには，たとえば $\vec{k}_1 D_{\vec{k}_1}, \vec{k}_2 D_{\vec{k}_2}, \vec{k}_2 D_{\vec{k}_3}$ を秩序変数に選ぶことも考えられる．しかしこれも問題が残る．$\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3$ は T, P 等に依存するので一定ではないし，かと言って「$O(V)$ のものを選べ」と指定すると，秩序変数というのは秩序のない相でも（値はゼロだが）定義できていて欲しい（条件 (2)）のに，$\vec{k} D_{\vec{k}}$ は液相ではどの $\vec{k}$ についても $o(V)$ なので，$O(V)$ のものを選び出すという操作ができない．

このように，固相の秩序変数を条件 (1)〜(4) を満たすように構成するのは，意外に面倒なことなのだ．そこで実用的には，熱力学は固相秩序変数なしで適用しておいて，結晶構造が効いてくる現象については，固体物理学などを用いて別途議論するのが普通である．

15.9 ♠ 強磁性体

秩序が現れることに最も興味が持たれる相転移の例として，強磁性・常磁性転移を解説する．ただし，この例を用いてこの種の相転移の扱い方を学んでもらうのが目的だから，15.9.7 項で述べる「反磁界」「ヒステリシス」などの**強磁性体特有の複雑さは無視して説明する**．つまり，強磁性体の言葉を用いて書いているが，実は秩序が現れる相転移が理想的に扱えるケースを説明しているのである．そのため，実験や応用寄りの本の記述とは一致しない（しかし大多数の理論寄りの本とは一致する！）部分があるが，**それについては最後に 15.9.7 項で補足する**．

15.9.1 ♠ 常磁性・強磁性転移

外部から磁場 $\vec{H}$ をかけたときに磁化が誘起されるような物質を**磁性体**とよぶ．V や N と同等に扱えるように，以下では磁化 $\vec{m}$ ではなく全磁化 $\vec{M}$ を用いるが，均一な状態であれば，両者は単に $\vec{M} = V\vec{m}$ という関係にある．温度 T における，磁化が誘起される割合である

$$\chi_{\alpha\beta}(T, \vec{H}) \equiv \frac{1}{V} \frac{\partial M_\alpha(T, \vec{H})}{\partial H_\beta} \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \tag{15.40}$$

を**磁化率** (magnetic susceptibility) と呼ぶ[25]．これはテンソルなのだが，簡

25) 後述のように，$T < T_c$ では磁化は $\vec{H} = \vec{0}$ において不連続 $\vec{M}(T, -\vec{0}) \neq \vec{M}(T, +\vec{0})$

単のため等方的な物質を仮定すると，単位テンソルのスカラー倍になる：

$$\chi_{\alpha\beta}(T,\vec{H}) = \chi(T,\vec{H})\delta_{\alpha\beta}. \tag{15.42}$$

そこで，以後はあたかもスカラーであるかのように扱い，単に $\chi(T,\vec{H})$ と書こう．

普通の磁性体では，外部から磁場をかけなければ磁化はゼロであるし，磁化率は正である：$\vec{M}(T,0)=\vec{0}$, $\chi>0$．このとき，その磁性体は**常磁性** (paramagnetism) を示すと言う．ところが，一部の磁性体は，ある温度（転移温度）T_c より高温では常磁性を示すものの，$T<T_c$ では，たとえ外部磁場 $\vec{H}$ をかけなくても磁化を持つようになる．このとき，その磁性体は，**強磁性** (ferromagnetism) を示すと言い，$\vec{H}=\vec{0}$ で生じている磁化を**自発磁化** (spontaneous magnetization) と呼ぶ．$\vec{H}=\vec{0}$ のとき，このような磁性体は，$T=T_c$ において常磁性相から強磁性相へと相転移するわけだ．

このときの，$\vec{H}\to\vec{0}$ における磁化率 $\chi(T,\vec{0})$ に注目する．これは，常磁性相（$T>T_c$）でも強磁性相（$T<T_c$）でも正で有限である:

$$0<\chi(T,\vec{0})<+\infty \quad (T\neq T_c). \tag{15.43}$$

しかし，T を T_c に近づけてゆくと，$\chi(T,\vec{0})$ は次第に大きくなり，ついに $T=T_c$ において正の無限大に発散する：

$$\chi(T,\vec{0})\to+\infty \quad (T\to T_c). \tag{15.44}$$

このような磁性体は，$T\neq T_c$ においても（T_c からあまり遠くない温度では）通常の物質よりも $\chi(T,\vec{0})$ がかなり大きいので，**強磁性体** (ferromagnet) と呼ばれる[26]．

$\chi(T,\vec{0})$ のこのような振舞いから，強磁性相への相転移は，次のように解釈

なのだが，$\vec{M}(T,\vec{H}-\vec{0})$ と $\vec{M}(T,\vec{H}+\vec{0})$ のそれぞれの片側微係数は，これから考えるような等方的な磁性体では一致する：

$$\frac{\partial M_\alpha(T,\vec{H}-\vec{0})}{\partial H_\beta} = \frac{\partial M_\alpha(T,\vec{H}+\vec{0})}{\partial H_\beta} \quad \text{for all } \vec{H}. \tag{15.41}$$

そこで，この微係数を単純に式 (15.40) のように書いた．$\pm\vec{0}$ の意味は式 (15.46) のすぐ上を参照．

26) 磁性体の研究者の間では，「フェリ磁性体」等と区別するために，英語どおりに「フェロ磁性体」と呼ぶ方がよいとされているようだが，ここでは磁性体以外の分野の研究者の習慣に従った．

することもできる：$T > T_c$ の常磁性相側で，わずかな磁化 $\vec{m}$ を誘起するのに必要な外部磁場の大きさは，$\vec{H}$ の 1 次までの近似で $\vec{H} = \vec{m}/\chi(T, \vec{0})$ である．T_c へ向かって温度を下げてゆくと，$\chi(T, \vec{0})$ が次第に大きくなるので，必要な $\vec{H}$ はどんどん小さくなってゆく．そして，ついに $T \to T_c$ では $\chi(T, \vec{0}) \to +\infty$ となるので，必要な $\vec{H}$ はゼロになる．つまり，自発磁化が生じてもおかしくない状況になり，強磁性相へと転移する[27]．なお，T_c を通り過ぎて $T < T_c$ になると χ が再び有限になる理由は，下の補足に書いておいた．

T を T_c より低い温度に固定して $\vec{H}$ を変化させると，$\vec{H}$ が $\vec{0}$ を横切って向きが変わるときに，（15.9.7 項で注意するように平衡状態になるまで非常に長い時間待った後の）$\vec{M}$ はゼロでないまま向きが変わるために，$\vec{M}$ は不連続に変わる．すなわち，互いに反対方向を向いた微小磁場 $\pm\vec{\epsilon}$ の向きを固定したまま長さをゼロにもっていくときの $\vec{M}(T, \pm\vec{\epsilon})$ の極限[28]を $\vec{M}(T, \pm\vec{0})$ と記すと，それは互いに正反対の向きを（それぞれ $\pm\vec{\epsilon}$ の向きを）向いているから，

$$\vec{M}(T, -\vec{0}) \neq \vec{M}(T, +\vec{0}) \tag{15.46}$$

である[29]．そこで，自発（全）磁化を $\vec{M}(T, \pm\vec{0})$ と記そう．後述するように，$\vec{M}$ はギッブズの自由エネルギーの 1 階偏微分係数として表せる．それが不連続なのだから，**$T < T_c$ で $\vec{H}$ を変えたときの $\vec{H} = 0$ における相転移は，一次相転移**である．一方，T を T_c より高い温度に固定して $\vec{H}$ を変化させると，$\chi(T, \vec{H})$ も $\vec{M}(T, \vec{H})$ もずっと有限で連続であり，相転移は起こらない．

また，$\vec{H}$ を $\pm\vec{0}$ に固定して T を変化させる（つまり，各 T ごとに $|\vec{\epsilon}| \to 0$ の極限を見る）と，$\vec{M}$ の微係数である $\chi(T, \vec{0})$ は $T = T_c$ で発散するものの，$\vec{M}(T, \pm\vec{0})$ 自身は T の関数として連続的に変化することが知られている．し

---

27) $T = T_c$ では，実際には以下で見るように $\vec{M} = \vec{0}$ であるが，実は $\vec{M}$ はこの平均値のまわりにかなりゆらぐ．ここでは解説する紙面はないが，この大きなゆらぎこそ $\chi(T, \vec{0}) \to +\infty$ の直接の帰結であり，$\vec{M}$ が成長しようとする証なのである．

28) この極限は統計力学では，引数に V を復活させて書くと，

$$\vec{M}(T, \pm\vec{0}, V) = V \lim_{|\vec{\epsilon}| \to 0} \lim_{V' \to \infty} \vec{M}(T, \pm\vec{\epsilon}, V')/V' \tag{15.45}$$

のように，$|\vec{\epsilon}| \to 0$ に先立ち体積無限大の極限をとることが必要だが，熱力学では，16.1 節で説明するように，すでにこの極限がとってあるのと同じだから，単に $\vec{M}(T, \pm\vec{0}, V) = \lim_{|\vec{\epsilon}| \to 0} \vec{M}(T, \pm\vec{\epsilon}, V)$ でよい．

29) この場合の微小磁場のように，ある微小な外場の向きや符号が平衡状態におけるマクロ変数の値をマクロに変えるとき，その外場を**対称性を破る場** (symmetry-breaking field) と呼ぶ．

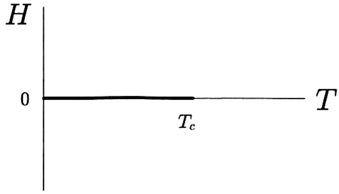


図 15.13　強磁性体の，T-$\vec{H}$ 平面における相図を，$\vec{H} = (H, 0, 0)$ として描いた模式図．$\vec{H}$ が他の方向を向いていても同じ図になる．T 軸上の $0 \le T \le T_c$ なる線分が相境界で，その高温側の終端が臨界点である．

たがって，$\boldsymbol{\vec{H} = \pm\vec{0}}$ **で** $\boldsymbol{T}$ **を変えたときの** $\boldsymbol{T = T_c}$ **における相転移は，連続相転移（二次相転移）であり，**$\boldsymbol{T_c}$ **は臨界点（臨界温度）である．**一方，$\vec{H}$ をゼロでない値に固定すると，どの温度でも $\chi(T, \vec{H})$ も $\vec{M}(T, \vec{H})$ も有限で連続であり，T を変えても相転移は起こらない．

以上のことから，T-$\vec{H}$ 平面における相図は図 15.13 のようになる．太線が相境界で，**この領域を出入りするような状態変化をさせたときだけ相転移が起こる．**

なお，強磁性体は，$T < T_c$ ではその自発磁化が（外からかけられた外部磁場 $\vec{H}$ ではない）磁場を生み出すため，磁石の材料として使われる．また，$T > T_c$ では自発磁化を失うが，それでも χ が通常の物質よりもかなり大きいという特徴を生かして，大きな透磁率 (= χ+ 真空の透磁率) を要求されるトランスや電磁石の芯材としても使われている．

♠ **補足**：強磁性相で $\chi(T, \vec{0})$ が有限な理由

$T = T_c$ で発散していた $\chi(T, \vec{0})$ が，$T < T_c$ では再び有限になるのは，$\vec{H}$ が小さいときに式 (15.40) より得られる（脚注 25 参照）

$$\vec{M}(T, \vec{H}) = \vec{M}(T, \pm\vec{0}) + V\chi(T, \vec{0})\vec{H} + o(\vec{H}) \tag{15.47}$$

からわかるように，$\chi(T, \vec{0})$ は自発（全）磁化 $\vec{M}(T, \pm\vec{0})$ からのずれだけをみているからである．一方，次式のように割り算で磁化率を定義する場合もあるが，これだと $\chi(T, \vec{0})$ は T_c 以下のすべての温度で発散する：

$$\chi_{\alpha\beta}(T, \vec{H}) \equiv \frac{M_\alpha(T, \vec{H})}{VH_\beta}. \tag{15.48}$$

この定義とは違うことを強調したいときは，式 (15.40) で定義される χ を**微分**

磁化率と言う．

15.9.2 ♠ 強磁性体の秩序変数と対称性の破れ

強磁性体をミクロ系の物理学（量子論）で記述してみると，多くの場合，結晶の単位胞の各々が持つ微小な磁気モーメントの集まりだと考えることができ，全磁化 $\vec{M}$ はそれらの磁気モーメントの総和になる．すなわち，中心位置 $\vec{r}$ の単位胞が持つ磁気モーメントを $\vec{\mu}(\vec{r})$ とすると，

$$\vec{M} = \sum_{\vec{r}} \vec{\mu}(\vec{r}). \tag{15.49}$$

$\vec{\mu}(\vec{r})$ たちの向きが単位胞ごとにランダムに勝手な方向を向いていると，$\vec{M} = o(V)$ となる．これは熱力学の立場では $\vec{M} = \vec{0}$ ということだから，常磁性相にあることになる．他方，$\vec{\mu}(\vec{r})$ たちが一定の向きに揃う傾向があると $\vec{M} = O(V)$ となるので，強磁性相になる．したがって，$\vec{M}$ は，微小な磁気モーメントの向きが揃うという秩序があるかどうかを表す秩序変数であると言える．このことは次のような対称性と結びついている．

この強磁性体をミクロ系の物理学で記述したときに，$\vec{\mu}(\vec{r})$ たちの向きを一斉に変える回転に対する対称性を持っているとする．すなわち，外部磁場がないとき，ある状態 ψ が[30]ミクロ系の物理学の方程式（シュレディンガー方程式など）の解なら，その状態の $\vec{\mu}(\vec{r})$ たちの向きを一斉に回転して得られる状態 ψ' もやはり解であるとする．これは結晶そのものを回したわけではないが[31]，簡単のため単に「回転対称性」と呼ぼう．U や N のように回転角度に依存しない物理量の期待値は，ψ と ψ' とで一致する．一方，全磁化に関しては，ψ' の持つ全磁化の値 $\vec{M}_{\psi'}$ は，ψ の持つ全磁化の値 $\vec{M}_{\psi}$ をベクトルの回転規則にのっとって回転させた値になる．

さて，ψ が平衡状態だとしよう．すると，回転対称性から，ψ' も平衡状態である．もしも両者がマクロに見て同じ状態であれば，すべてのマクロ変数の値（期待値）が両者で一致するので，この平衡状態は「回転対称性を持っている」と言う．その場合は，この平衡状態における $\vec{M}$ の値（期待値）はゼロで

30) ψ は純粋状態でも混合状態でも構わないし，その具体的な表現形式も特に指定しない（参考文献 [11] の第 2 章参照）．実際の計算では，純粋状態の場合は状態ベクトルで，混合状態は密度演算子で表すのが普通である．

31) たとえば原子たちが立方格子を組んでいるとしたら，その立方格子の向きは変えないまま，$\vec{\mu}(\vec{r})$ たちの向きだけを回転する．

ある．なぜなら，もしも $\vec{M}_\psi \neq 0$ だったとしたら，それを回転させた $\vec{M}_{\psi'}$ は必然的に $\vec{M}_{\psi'} \neq \vec{M}_\psi$ となるので，すべてのマクロ変数の値が一致するという仮定に反するからである．値がゼロのときだけ，回転してもゼロであるから矛盾しない．

逆に言えば，ある平衡状態 ψ において $\vec{M}$ がゼロでない値を持てば，その平衡状態では回転対称性が破れている (ψ とそれを回転した平衡状態 ψ' がマクロに見て異なる) と言える．したがって，$\vec{H}=0$ における常磁性相から強磁性相への相転移は，$\vec{\mu}(\vec{r})$ たちの向きを一斉に変える回転に対する対称性の破れを伴う相転移であり，$\vec{M}$ が秩序変数になっているのである．

全磁化 $\vec{M}$ は，15.8 節の条件 (1)〜(4) をすべて満たすので，理想的な秩序変数である．したがって，ここで議論している強磁性体の相転移は，秩序変数が重要になる相転移の扱いの良い例になっている．

15.9.3 ♠ 強磁性体のヘルムホルツの自由エネルギー

以上の知識を基にして，強磁性体の自由エネルギーを，模式図のレベルで構築してみよう．これにより，秩序変数が現れる相転移における自由エネルギーの振舞いの特徴が理解できると思う．また，既知の実験事実から自由エネルギーを構築する一例にも（模式図のレベルだが[32]）なっている．

強磁性体のエネルギーの自然な変数は，たとえば $S, \vec{M}, V, N$ である．以後の議論では，V, N はその値をずっと変えないことにして省略し[33]，エネルギーの自然な変数を $S, \vec{M}$ としよう．さらに，$S, \vec{M}$ と $T, \vec{M}$ が一対一に対応する（ような領域を考えている）として，$T\vec{M}$ 表示で考えることにする．この表示の基本関係式は，ヘルムホルツの自由エネルギー

$$F(T, \vec{M}) = \Big[U(S, \vec{M}) - ST\Big](T, \vec{M}) \tag{15.50}$$

である．多少込み入った議論をすると（参考文献 [5] 等を参照），$\vec{M}$ についての微係数は外部磁場 $\vec{H}$ を与えることが示せる[34]：

32) 模式図のレベルでしっかりと構築できれば，より詳細な情報が与えられたときに計算で F を構築することも，計算の労力を除くと容易である．

33) 圧力を一定にして実験する場合でも，V の変化は無視できるほど小さいとする．

34) **ここでは，$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}$ となるように $\vec{M}$ を定義した．** $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$ となるように定義する教科書も多いので注意して欲しい．

$$\frac{\partial F(T, \vec{M} \pm \vec{0})}{\partial M_\alpha} = H_\alpha(T, \vec{M} \pm \vec{0}) \quad (\alpha = x, y, z). \tag{15.51}$$

つまり，全磁化 $\vec{M}$ に共役な示強変数は外部磁場 $\vec{H}$ である．したがって，$F(T, \vec{M})$ が連続的微分可能な領域では，

$$dF = -S(T, \vec{M})dT + \vec{H}(T, \vec{M}) \cdot d\vec{M}. \tag{15.52}$$

現実の実験では外部磁場 $\vec{H}$ を調節して $\vec{M}$ を変化させるから，「$\vec{M}$ を与えると $\vec{H}$ が決まる」というここの議論はわかりにくいかもしれない．しかし，ひとたび平衡状態になれば $\vec{M}$ と $\vec{H}$ は一対一に対応するから，どちらでどちらが決まるとしても等価である．それがいやなら，15.9.4 項の $G(T, \vec{H})$ を用いればよい．

さて，12 章の一般論から明らかなように，F は T については上に凸で，$\vec{M}$ については下に凸である．これを考慮すると，15.9.1 項と 15.9.2 項で述べたことから，強磁性体の $F(T, \vec{M})$ は次のように振る舞うことがわかる．まず，回転対称性があるのだから，ある $(T, \vec{M})$ の値で指定される平衡状態があれば，その磁化を回しただけの $(T, \vec{M}')$ (ただし $|\vec{M}'| = |\vec{M}|$) のような平衡状態もあり，どちらも F の値は等しい：

$$F(T, \vec{M}) = F(T, \vec{M}') \quad \text{for } |\vec{M}| = |\vec{M}'|. \tag{15.53}$$

$T > T_c$ においては，$\vec{H} = \vec{0}$ でのみ $\vec{M} = \vec{0}$ であったから，F の $\vec{M}$ についての微係数 $(= \vec{H})$ は，$\vec{M} = \vec{0}$ でのみゼロになる．F は $\vec{M}$ については下に凸なのだから，数学の定理 4.3 (p.88) を下に凸な関数に翻訳したものより，$\vec{M} = \vec{0}$ で F は最小値をとる．さらに F が $\vec{M}$ について連続的微分可能なことも考慮すると[35)]，結局，図 15.14 の上側のような形をしていることになる．

他方，$T < T_c$ においては，$\vec{H} = \vec{0}$ でも自発磁化が生じて $\vec{M} \neq \vec{0}$ であった．したがって，自発磁化の大きさを $M_{\rm sp}$ と書くと，F の $\vec{M}$ についての微係数は，$|\vec{M}| = M_{\rm sp}$ を満たすある $\vec{M}$ の値でゼロになる．すると，回転対称性，式 (15.53) より，$|\vec{M}| = M_{\rm sp}$ を満たすすべての $\vec{M}$ の値において微係数がゼロになる．これらの $\vec{M}$ の値において F は等しい値をとるが，F は $\vec{M}$ については下に凸なのだから，それは F の最小値である．すると，F の凸性を保った

35) もしも連続的微分可能でないとすると，ルジャンドル変換の一般的な性質から言って，$\vec{H}$ の方が不連続に変化することになるが，それは 15.9.1 項で述べたことと矛盾する．

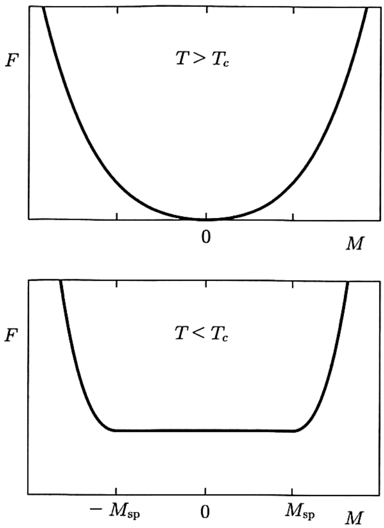


図 15.14　$F(T, \vec{M})$ の $\vec{M}$ 依存性の模式図を，$\vec{M} = (M, 0, 0)$ として描いた．$\vec{M}$ が他の方向を向いていても同じ図になる．なお，縦軸の原点は適当にとった．

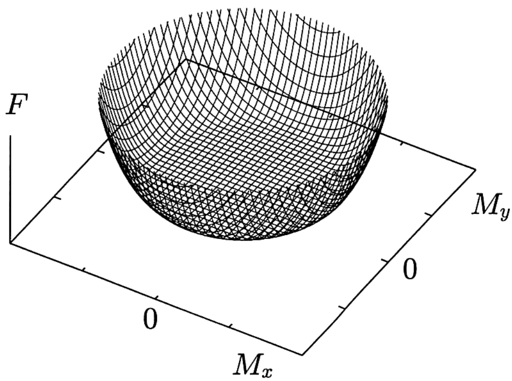


図 15.15　$T < T_c$ における $F(T, \vec{M})$ の模式図を，$\vec{M} = (M_x, M_y, 0)$ として描いた．

めには，$|\vec{M}| < M_{\rm sp}$ なる $\vec{M}$ の値においても，F はずっとこの最小値をとるしかない（上に出っ張ったら下に凸でなくなってしまうし，下に出っ張れば $|\vec{M}| = M_{\rm sp}$ で最小でなくなってしまう）．さらに，F が $\vec{M}$ について連続的微分可能なことも考慮し，$\dfrac{\partial F}{\partial T} = -S < 0$ より $T > T_c$ の F よりも全体的に大きくなることも考慮すると，図 15.14 の下側のようになっていることがわかる．

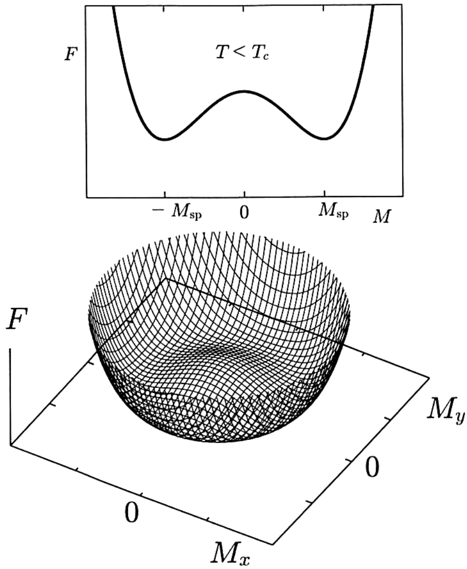


図 15.16 簡単な近似計算あるいはランダウ理論による，$T < T_c$ における $F(T, \vec{M})$ の模式図．$|\vec{M}| < M_{sp}$ の部分が盛り上がっているので，F が $\vec{M}$ について下に凸ではなくなってしまっている．

$|\vec{M}| > M_{sp}$ の側から $|\vec{M}| \to M_{sp}$ とすると，F の微係数が次第に小さくなり，ついにゼロになったところが $|\vec{M}| = M_{sp}$ で，その先の $|\vec{M}| < M_{sp}$ では F はずっと真っ平らで微係数はゼロのままである．**$|\vec{M}| = M_{sp}$ でも F は $\vec{M}$ について微分可能であることに注意しよう．** この $T < T_c$ のグラフを M_x, M_y の関数として 3 次元グラフを描くと，図 15.15 のように，風船の先端をそっとテーブルに押しつけたような，水平面を持つ形になる．

なお，$T < T_c$ における F の振舞いとして，図 15.16 に示した，いわゆる「ワインボトルの底のような」図をよく見かける．これは，統計力学や場の理論において簡単な近似計算を行ったときとか，**ランダウの二次相転移の理論**において得られる図である[36]．しかしこの図は，$|\vec{M}| < M_{sp}$ においては下に凸になっていないので，**熱力学の F とは定性的にも異なっている．** これは，これらの理論では，単純な近似で得られるような限定された状態たちしか扱え

36) ある意味では，ランダウ理論は平均場近似と同一視できるが，完全に同一視することには筆者は抵抗を感じる．

ないために，図 15.14，15.15 の水平な部分にあるような（後述の）状態たちが抜け落ちてしまうからである．そうではあるが，そのような限定された状態たちだけに興味がある場合（たとえば $|\vec{M}| = M_{\rm sp}$ の状態を求めたい場合）には，そのような理論もとても役に立つ．ただし，熱力学の F がどうなるべきかは知っておかないと，進んだ考察をするときに悩んでしまうであろう．

15.9.4 ♠強磁性体のギッブズの自由エネルギー

実験では T と $\vec{H}$ を制御して測定することが多いので，F を $\vec{M}$ についてルジャンドル変換した，式 (12.47) で定義された一般的な[37]ギッブズの自由エネルギー

$$G(T,\vec{H}) \equiv \left[F(T,\vec{M}) - \vec{H}\cdot\vec{M}\right](T,\vec{H}) \tag{15.54}$$

を用いて $T\vec{H}$ 表示で議論する方が便利である．

12 章の一般論から，G は T についても $\vec{H}$ についても上に凸であり，

$$\frac{\partial G(T,\vec{H}\pm\vec{0})}{\partial H_\alpha} = -M_\alpha(T,\vec{H}\pm\vec{0}) \quad (\alpha = x,y,z) \tag{15.55}$$

である．したがって，G が連続的微分可能な領域では,

$$dG = -S(T,\vec{H})dT - \vec{M}(T,\vec{H})\cdot d\vec{H} \tag{15.56}$$

となり，2 次微係数が磁化率を与える：

$$\chi(T,\vec{H}) = \frac{\partial M_\alpha(T,\vec{H})}{\partial H_\alpha} = -\frac{\partial^2 G(T,\vec{H})}{\partial H_\alpha^2} \quad (\alpha = x,y,z). \tag{15.57}$$

ここでは式 (15.42) が成り立つ等方的な強磁性体を考えているので，α が x, y, z のいずれでもこの微係数は同じ値になる．

G の振舞いを見るために，11 章の特異性のある関数のルジャンドル変換の議論に従って，$F(T,\vec{M})$ の $\vec{M}$ に関する微係数を見てみよう．それは式 (15.51) より外部磁場 $\vec{H}$ を与える．そのグラフは，図 15.14 のグラフの傾きだから，図 15.17 のようになる（$T = T_c$ のときのグラフも加えておいた）．11 章の内容をマスターした読者であれば，この図を見ただけで，$G(T,\vec{H})$ が図 15.18 のように振る舞うことがただちにわかるだろう[38]．特に，$T < T_c$ の図

37)　先に述べたように V を固定しているし，p.360 脚注 33 の仮定もあるので，V についてはルジャンドル変換をさぼることにする．

38)　$T < T_c$ のときの方が G が大きいのは，F のときと同様に，$\dfrac{\partial G}{\partial T} = -S < 0$ だから

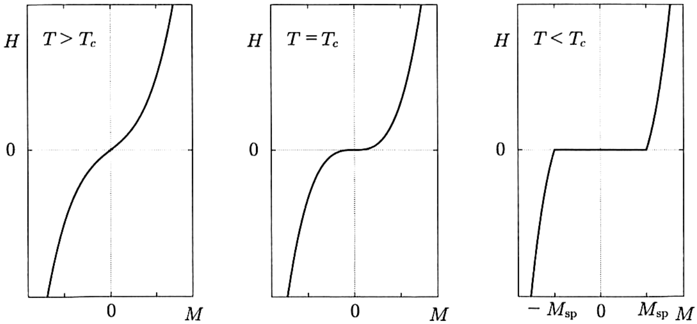


図 15.17 $\vec{H}(T,\vec{M})$ の模式図を，$\vec{H}=(H,0,0)$，$\vec{M}=(M,0,0)$ として描いた．$\vec{H}$ と $\vec{M}$ が共に他の方向を向いていても同じ図になる．

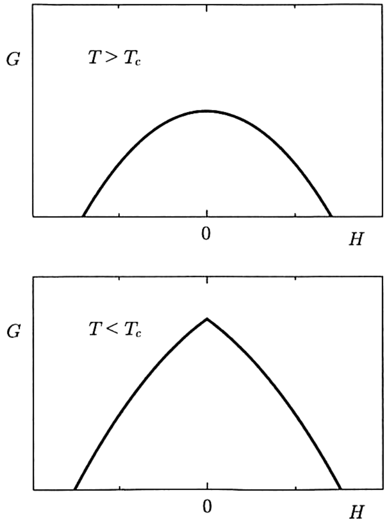


図 15.18 $G(T,\vec{H})$ の $\vec{H}$ 依存性の模式図を，$\vec{H}=(H,0,0)$ として描いた．$\vec{H}$ が他の方向を向いていても同じ図になる．なお，縦軸の原点は適当にとった．

では，点 $\vec{H}=\vec{0}$ において，そこが F の微係数が一定になる領域に対応するために，G がカクンと曲がっていることに注目して欲しい．つまり，$T<T_c$ においては，たしかに一次相転移が $\vec{H}=0$ で起こる．これも定理 15.1 (p.346) の一例になっている．

である．

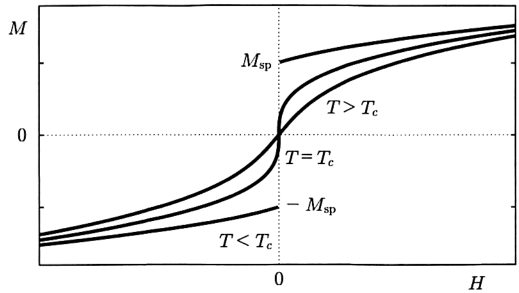


図 15.19 $\vec{M}(T, \vec{H})$ の模式図を，$\vec{M} = (M, 0, 0)$, $\vec{H} = (H, 0, 0)$ として描いた．$\vec{M}$ と $\vec{H}$ が共に他の方向を向いていても同じ図になる．

式 (15.55) より，図 15.18 のグラフの傾きは磁化を与える．それをプロットしたのが図 15.19 である．これはもちろん，基本的には図 15.17 を寝かせたものだが，ルジャンドル変換の一般的性質により，$T < T_c$ のグラフは $\vec{H} = \vec{0}$ でジャンプしている．これは式 (15.46) を与えるとともに，$\vec{H} = (H, 0, 0) = \vec{0}$ における磁化 $\vec{M} = (M, 0, 0)$ が

$$M(T, -\vec{0}) \leq M \leq M(T, +\vec{0}) \qquad (15.58)$$

の範囲の値をとりうることを示している．$M(T, -\vec{0}) < M < M(T, +\vec{0})$ なる状態は，すぐ下で述べるように，$\vec{M}$ の向きが異なる相が共存する状態である．また，式 (15.57) により，図 15.19 のグラフの傾きは磁化率を与えるが，確かに式 (15.43) や (15.44) のようになっている．

以上のことから，$T\vec{H}$ 表示による相図が確かに図 15.13 のようになり，また $T\vec{M}$ 表示による相図が図 15.20 のようになることがわかる．$T\vec{H}$ 表示では線分だった相境界が，$T\vec{M}$ 表示では帯状に広がっている．点線のように 1 つの温度に注目して垂線を書くと，それが相境界の端（太線）と交わるところが $\pm M_{sp}(T)/N$ を与える．ここで，$M_{sp}(T)$ は，その温度における自発（全）磁化の最大値である．そして，相境界の内部では，$\vec{M}$ の向きが異なる相が共存する．つまり，$\vec{M}$ の大きさが $M_{sp}(T)$ で，向きだけが異なる状態が空間的に別れて共存する．これはちょうど，液相—気相転移のときに，TP 表示では線分だった相境界が TV 表示では帯状に広がり，帯の内部では液相と気相が共存したのと同様である．

ただし，液相・気相の共存のときは T, V, N を与えれば液相・気相の比率が定まったが，（$\vec{H} = \vec{0}, T < T_c$ の）強磁性体では，どんな $\vec{M}$ の値を持つ相が

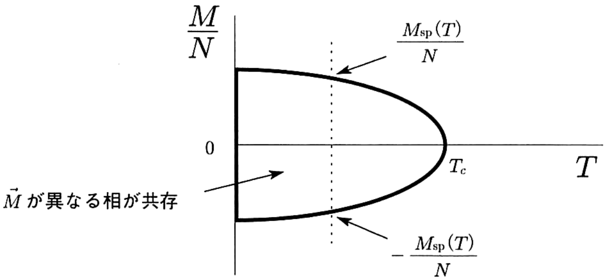


図 15.20 強磁性体の，T-$\vec{M}$ 平面における相図を，$\vec{M} = (M, 0, 0)$ として描いた模式図．$\vec{M}$ が他の方向を向いていても同じ図になる．また，縦軸を M/N にしたので，N と V を一緒に同じ倍率だけ変えても同じ図になる．太線で囲まれた領域が相境界で，その内部では $\vec{M}$ の向きが異なる相が共存する．相境界の右端である $(T, M) = (T_c, 0)$ が臨界点である．点線のように 1 つの温度に注目すると，太線と交わるところが $\pm M_{\rm sp}/N$ を与える．

どんな割合で共存するかは，一般には定まらない[39]．たとえば，$\vec{M} = \vec{0}$ といっても，$\vec{M}/N = (M_{\rm sp}/N, 0, 0)$ の相と $\vec{M}/N = (-M_{\rm sp}/N, 0, 0)$ の相が共存してもいいし，$\vec{M}/N = (0, 0, M_{\rm sp}/N)$ の相と $\vec{M}/N = (0, 0, -M_{\rm sp}/N)$ の相が共存してもいいし，他にもいろいろな可能性がある．実験においても，たとえば $T > T_c$ の状態から $\vec{H} = 0$ に保って冷やしていく場合には，どれが実現するかは 10.7 節で述べた**本質的に定まらない部分**であり，実験でも毎回変わるので，熱力学でも予言できないし，できてはいけない．

この場合のように，秩序変数の向きや符号が異なる相が共存するとき，それぞれの相を**ドメイン** (domain) と呼ぶ．各ドメインは，秩序変数の密度の絶対値がその温度で許される最大値をとる単一の相である．ドメインの境界のことを**ドメイン・ウォール** (domain wall) と呼ぶ．特に磁性体の場合は，ドメインを**磁区** (magnetic domain)，ドメイン・ウォールを**磁壁** (magnetic domain wall) と言う．実は，このような**ドメイン構造** (domain structure) ができているときには，ドメイン・ウォールが担うエネルギーやエントロピーについて注意が必要になるのだが，それについては 15.9.5 項で述べよう．

なお，図 15.13 でも図 15.20 でも，**臨界点を迂回すれば相転移を経ることなく $M < 0$ の状態から $M > 0$ の状態へと連続的に移り変われる**．これはち

39) これは，F の直線部分が，液相・気相転移のときと違って，磁性体がもともともっていた対称性を反映して水平になっているからである．

ょうど，液相・気相転移のときに臨界点を迂回すれば液体の状態から気体の状態へと相転移を経ることなく連続的に移り変われたのと同様である．

15.9.5 ♠♠ ドメイン構造ができているときの一般的な注意

ドメイン構造ができているときには注意がいる．磁性体の場合は，それに加えて，15.9.7 項で述べるような長距離力によるさらなる複雑さがあってややこしいが，ここでは長距離力がない場合について一般的な注意を述べる．

系の半分が $\vec{M} = (M_{\rm sp}, 0, 0)$ なるドメイン 1 で，残りの半分が $\vec{M} = (-M_{\rm sp}, 0, 0)$ なるドメイン 2 になっている（間にドメイン・ウォールがある）ような状態 A と，系全体が $\vec{M} = (M_{\rm sp}, 0, 0)$ の単一の相にあり，ドメイン・ウォールがない状態 B のエネルギーを比べてみよう．ドメイン 1 とドメイン 2 は，秩序変数 $\vec{M}$ の向きが違うだけだから，両者のエネルギーは等しい：$U^{(1)} = U^{(2)}$．ゆえに，エネルギーの相加性を用いると，状態 A のエネルギーは，

$$U_{\rm A} = U^{(1)} + U^{(2)} = 2U^{(1)} \tag{15.59}$$

であり，状態 B のエネルギーは $U_{\rm B} = 2U^{(1)}$ であるから，$U_{\rm A} = U_{\rm B}$ を得る．同様に，エントロピーとか自由エネルギーについても，状態 A と状態 B で等しいことがわかる．したがって，この議論の範囲では，状態 A と状態 B のどちらが現れやすいということはない．

ところが，2.9 節で述べたように，エネルギーの相加性は，$o(V)$ の項を無視した $O(V)$ の精度でのみ正しい．したがって，式 (15.59) には $o(V)$ だけの誤差がある．物理的にはこれは，ドメイン・ウォールが形成されたことによるエネルギー上昇 $U_{\rm dw}$ (> 0) である．系の体積を $V \sim L^3$ とすると，ドメイン・ウォールは系を二分する壁のような形状をしているので，$U_{\rm dw}$ はその「壁」の面積に比例する．すなわち $U_{\rm dw} \sim L^2 \sim V^{2/3}$ であり，たしかに $o(V)$ である[40)]．したがって，$O(V^{2/3})$ の精度まで見ると，

$$U_{\rm A} = U_{\rm B} + U_{\rm dw} > U_{\rm B} \tag{15.60}$$

となり，実際には状態 B の方ができやすい（あるいは安定である）ことがわ

---

40) ドメイン・ウォールが常に一定の体積密度で発生してしまうような系の場合には $O(V)$ の寄与があるが，その場合には，正しい基本関係式の中に最初からドメイン・ウォールの寄与も $O(V)$ で入っているはずなので，この項で述べているような気遣いは不要である．

かる．

このように，ドメイン構造を持つ 2 つの状態があったとき，$O(V)$ の精度では $U_{\mathrm{A}} = U_{\mathrm{B}}$ であって，実際問題としてどちらの状態が実現しやすい（安定）かを見たいときには，$o(V)$ の項まで調べる必要がある．ちなみに，もしも $O(V)$ の精度ですでに $U_{\mathrm{A}} > U_{\mathrm{B}}$ であったなら，$o(V)$ の項を加えても不等号が逆転することはないから，このような気遣いをすることなく，ただちに状態 B の方が実現しやすい（安定だ）と結論できていたのである．たとえば液相・気相転移のときに共存領域でのモル分率を求めたが，そのときにこのような気遣いが不要だったのは，液相と気相は，$O(V)$ の精度ですでに（自由）エネルギーが異なっていたからである．

以上のことから，処方箋はこうなる：まずは，$O(V)$ の精度で（つまり通常の熱力学を使って）計算する．もしもそれで（自由）エネルギーやエントロピーが等しいような複数個の状態が出てきて，実際問題としてどの状態が実現しやすい（安定）か見たくなった場合には，（必要なら物性理論や統計力学なども併用して[41]）$o(V)$ の項まで調べる．

15.9.6 ♠ 臨界指数

$\vec{H} = \vec{0}$ で T を臨界点 T_c に近づけてゆくと，磁化率が $T = T_c$ で発散すると述べた．その発散の仕方を詳しく見ると，$T \simeq T_c$ で磁化率が次のように振る舞うことが知られている：

$$\chi(T, 0) = \chi_{\mathrm{reg}}(T) + \frac{\chi_0}{|T/T_c - 1|^{\gamma}}. \tag{15.61}$$

ここで，$\chi_{\mathrm{reg}}(T)$ は $T = T_c$ で有限にとどまる連続的微分可能な関数，χ_0 と γ は正定数である．γ の値は一般には $T < T_c$ と $T > T_c$ とで異なりうるが，簡単のため一致するとした（以下で出てくる α についても同様）．したがって，1.4 節で述べた「比例係数を除いて漸近する」という意味の記号 $\sim$ を用いれば，$\chi(T, 0) \sim 1/|T - T_c|^{\gamma}$ である．一方，$T < T_c$ で生じていた自発磁化は $T \to T_c$ でゼロになるが，その振舞いは次のようになる：

$$\vec{M}_{\mathrm{sp}}(T) = \vec{M}_0 \, (1 - T/T_c)^{\beta} \qquad (T < T_c). \tag{15.62}$$

---

41) 熱力学の標準的な議論は $O(V)$ の精度の話だから，熱力学だけで $o(V)$ の項まで調べようとするのは，かえって面倒である．

ここで，$\vec{M}_0$ と β は定数である．したがって，$\vec{M}_{\rm sp}(T) \sim (T_c - T)^\beta$ である．また，比熱については，我々は V の変化が無視できる場合を考えているので $C_V = C_P$ であり，それを単に C と記すと，その振舞いは次のようになる：

$$C(T,0) = C_{\rm reg}(T) + C_0 \left|T/T_c - 1\right|^{-\alpha}. \tag{15.63}$$

ここで，$C_{\rm reg}(T)$ は $T = T_c$ で有限にとどまる連続的微分可能な関数，C_0 と α は定数である．したがって，もしも $\alpha > 0$ なら $C(T,0) \sim 1/|T - T_c|^\alpha$ と発散し，$\alpha < 0$ ($|\alpha| < 1$) ならば $C(T,0) - C(T_c,0) \sim |T - T_c|^{|\alpha|}$ のように有限値 $C(T_c,0)$ $(= C_{\rm reg}(T_c))$ に近づく．

これらの式に現れた定数 α, β, γ のことを，**臨界指数** (critical exponent) と呼ぶ．ひとくちに強磁性体と言ってもいろいろな物質があり，以上の式の中で，臨界指数以外の定数や関数である $T_c, \chi_{\rm reg}(T), \chi_0, C_{\rm reg}(T), C_0, \vec{M}_0$ は，異なる強磁性体では異なっている．ところが，臨界指数だけは，今考えているような等方的な（あるいは近似的に等方的な）強磁性体でさえあれば，ほとんどの物質で共通で，

$$\alpha \simeq -0.14,\ \beta \simeq 0.38,\ \gamma \simeq 1.38 \tag{15.64}$$

という値をとることが知られている（この場合，$\alpha < 0$ だから，比熱は $T = T_c$ で有限である）．この事実を，臨界指数の値が**普遍的** (universal) であると言う．異方性が強い強磁性体ではさすがに上記の値からずれるが，ずれた値もまたほとんどの物質で共通で，

$$\alpha \simeq 0.11,\ \beta \simeq 0.33,\ \gamma \simeq 1.24 \tag{15.65}$$

という普遍的な値をとることが知られている（今度は $\alpha > 0$ だから，比熱は $T = T_c$ で発散する）．しかも驚くべきことに，式 (15.64) の場合でも式 (15.65) の場合でも，次の等式を高い精度で満たすことが実験的に確認されている：

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2. \tag{15.66}$$

この普遍的な関係を**スケーリング則** (scaling relation) と呼ぶ．

一般に，臨界点の近くで起こる現象を**臨界現象** (critical phenomena) と呼ぶが，これについては，強磁性体に限らず様々な物質で，上記の式 (15.64), (15.65), (15.66) に類似の，あるいはもっと深遠な，様々な普遍性が見いださ

れている．その理由は，「くりこみ理論」などを用いて「多分こんなことになっているのだろう」という程度にはわかっているが，まだ完全に解明されてはいない．

15.9.7 ♠♠ 強磁性体特有の注意

この節では強磁性・常磁性転移を解説してきたが，秩序が現れることに興味が持たれる相転移の扱い方を学んでもらうのが目的だったから，強磁性体に特有の複雑さは無視して説明した．その「複雑さ」をこの項で説明しよう．

1つめは，強磁性体を構成する磁気モーメントの間の相互作用の長距離性に伴う複雑さである．電磁気学でおなじみのように，磁気モーメントの間の相互作用のポテンシャルは，距離の3乗に反比例する．これは2.9節で説明した**長距離力** (long-range force) であるので，要注意だ．幸い，常磁性相であれば，磁気モーメントの向きがバラバラだから，ほとんど打ち消しあって（というか協調的に効かないので），この長距離力はマクロには効かない．つまり，短距離力を仮定した通常の熱力学がほぼそのまま成り立つ．ところが強磁性相では，磁気モーメントの向きがほとんど揃っているので，個々の磁気モーメントは小さくても，10^{24} 個程度の巨大な数の磁気モーメントが協調的に効いてくるために，マクロな長距離力をもたらす．その結果，次のような複雑さが生じる[42]．まず，磁気モーメント自体が作る**反磁界**と呼ばれる磁場が，自分たちに影響を及ぼす[43]．反磁界は長距離相互作用に由来するから，磁気モーメントが全体にどのように分布しているかに依存する．したがって，試料の形状により反磁界の強さが変わる．このため，通常の熱力学系とは異なり，試料の形状により磁性体の特性が変わってしまう．また，磁区ができたときに，それぞれの磁区の中では磁気モーメントが協調的に効いてくるために，それぞれの磁区がマクロな磁石になる．つまり，強磁性体がマクロな磁石の集まりになる．磁石を2つ並べたことがある人ならわかるように，磁石同士は，その向きや大きさにより，激しく反発したり引き合ったりする．これが，磁区の大きさや並び方に決定的な影響を及ぼす．大ざっぱに言ってしまえば，これらはいずれも，**強磁性体では U が相加的でなくなる**ということである．そのために，現実の強磁性体の振舞いを分析したければ，（短距離力を仮定した）熱力学だけ

---

42) 詳しくは，近角聡信『強磁性体の物理』（裳華房）などを参照せよ．

43) もともと，磁気モーメントの間の相互作用は，1つの磁気モーメントが生み出した磁場の影響を別の磁気モーメントが受けるという相互作用である．

では足りず，電磁気学的な考察も必要になる．

もう 1 つは，平衡状態への緩和時間の長さからくる複雑さである．以上の議論は，それぞれの $\vec{H}$ の値において，平衡状態になるまで十分長い時間待った後の $\vec{M}$ の値について述べている．もしも十分長い時間待たなければ，日常経験からも明らかなように，弱い磁場をかけたからといって磁石の磁化の向きは変わらない（このとき強磁性体は，次節で述べる「準安定状態」にある）．このため，磁場をかける前に磁化がどちらを向いていたかによって，磁場をかけた後の磁化の向きも大きさも違ってくる．この現象を**ヒステリシス** (hysteresis) と呼ぶ．ヒステリシスがあるような時間スケールでは，平衡に達していないのだし，$\vec{M}(T, \vec{H})$ も $\vec{H}$ の一価関数ではなくなるので，熱力学は純粋には適用できない．現実にはこの時間スケールは非常に長く，ヒステリシスは普通に観測される．だから，$T < T_c$ では，よほど丁寧に実験しない限り図 15.17 や図 15.19 のようには**ならない**のである．

15.10 ♠ 準安定状態

図 3.2 のように液相にある水を熱してゆくとき，振動などを与えないように静かに熱してゆくと，T が気相への転移温度 T_* に達しても気相ができてこなくて，液相のまま温度が上がり続け，$T > T_*$ の液相が出現することがある．この状態を**過熱状態** (superheated state) と呼ぶ．この状態は，軽く揺するなどしただけで，突然沸騰して爆発的に本来の気相へと相転移する**突沸**という現象を示す．平衡状態であれば，大きな大域的な乱れに対しても安定なのだから，この突沸という現象は，過熱状態が平衡状態ではない証拠である．しかし，そっとしておけば，わりと長い間，過熱状態のままでいる．いくらそっとしておいても，小さな擾乱(じょうらん)は加わっているのが普通だから，この事実は，過熱状態が小さな乱れに対しては安定であることを示している．このように，小さな乱れに対しては安定だが，他に真の安定状態があるために大きな乱れに対しては不安定な状態を，一般に**準安定状態** (metastable state) と言う．

準安定状態は様々な系で観察されている．たとえば，上記とは逆に気相にある水を静かに冷やしてゆくと，T が T_* に達しても液相ができてこなくて，$T < T_*$ の気相が出現することがある．その状態を**過冷却状態** (supercooled state) または**過飽和蒸気** (supersaturated vapor) と呼ぶ．この状態にある蒸気の中を高速の粒子が通過すると，粒子の軌跡に沿って液相が出現するので，

素粒子の軌跡を見る「霧箱」という装置で利用されている．また，15.9.7 項で述べたヒステリシスを示しているときの強磁性体の状態も，準安定状態である．

準安定状態は，平衡状態とその間の遷移の理論である**通常の熱力学の適用範囲内にはない**．そうはいっても，小さな乱れに対しては安定なのだから，T, P, μ などの量は，13.6.2 項で述べた非平衡定常状態と同様に，準安定状態でも実験的に測れる．すなわち，操作的に定義できる．そして，そのような量に対しては，14.3.2 項の熱力学的不等式を満たす．このことから，しばしば熱力学を準安定状態にまで拡張して議論する試みが行われ，いくつかの系に関してはある程度の成功を収めている．しかし，13.6.2 項で述べた非平衡定常状態の場合と同様に，T, P, μ などの量が定義できることと，その背後に熱力学的な理論構造が存在することとはまったく別問題だし，脚注 16 のような事情もあるので，準安定状態に関してどのくらい普遍的で矛盾のない理論が存在するのかは，今のところよくわかっていない．

なお，ファン・デル・ワールスの状態方程式などの，適用領域の限られた近似的な関係式を，その適用領域を超えて適用しようとする試みが古くからなされてきた．すると，当然ながら熱力学の要請を満たさない領域が出てきてしまう．これを適当に補正して熱力学にフィットさせる方法として，**マクスウェルの等面積則**というものがある．しかしこれは，準安定でもない完全に不安定な領域にまで近似的な関係式を使うなど，はたして物理として意味のあることをやっているのかどうか不明である．それに，正しい基本関係式さえ与えられれば，マクスウェルの等面積則を知らなくても，熱力学で予言できることはすべて予言できる（たとえば，式 (15.36) を導くのに，マクスウェルの等面積則を用いる文献は少なくないが，本書では用いていない）．したがって，本書では説明しない．

第16章

♠統計力学・場の量子論などとの関係

1.2節で述べたように，熱力学・統計力学・量子論・相対論は，お互いに依存しあい関係しあっている．それについて簡単に述べよう．量子論としては，その（今のところ）最も自然な形式である場の量子論を取り上げる．

16.1 ♠統計力学との関係

統計力学によると，熱力学のエントロピー $S(U,V,N) = Vs(u,n)(u \equiv U/V, n \equiv N/V)$ と，式 (3.39) で与えられるボルツマンエントロピーとの間には，次の関係がある：

$$s(u,n) = \lim_{V\to\infty} \frac{S_B(Vu,V,Vn)}{V}. \tag{16.1}$$

このように $u, n, \cdots$ を有限にとどめておいて $V \to \infty$ とする極限を，**熱力学極限** (thermodynamic limit) と呼ぶ．この式を言い換えると，

$$S(U,V,N) = S_B(U,V,N) + o(V) \quad (U/V, N/V：一定) \tag{16.2}$$

ということだから，$S_B(U,V,N)$ から $O(V)$ の項を取り出すとそれが $S(U,V,N)$ を与える[1)]．言い換えると，**$S_B(U,V,N)$ と $S(U,V,N)$ には $o(V)$ の項だけの違いがありうる．** 同様にして，自由エネルギーについても，**統計力学の $-k_BT\ln Z$ ($\equiv F_B$) と熱力学の F には $o(V)$ の項だけの違いがありうる．**

---

1) もしも熱力学で $S(U,V,N)$ の $O(V^{2/3})$ とか $O(V^{1/3})$ の項も議論するのであれば，それぞれのオーダーの項が，$S(U,V,N)$ と $S_B(U,V,N)$ とで一致すると考えるのが普通である．その場合，たとえば $O(V^{2/3})$ の項も議論するなら，

$$S(U,V,N) = S_B(U,V,N) + o(V^{2/3}) \tag{16.3}$$

ということになるが，これだと熱力学の S も通常の同次性を持たなくなって複雑になる．ここでは基本である式 (16.2) で説明する．

たとえば，秩序変数がハミルトニアンと交換しないような量子系の F_B は，$T < T_c$ において図 15.14 (p.362) の右側のような図とはややずれて，図 16.1 のように秩序変数の値がゼロの付近が $o(V)$ だけ下がることがしばしば起こる．これは，そのような量子系では，（有限体積の）厳密な基底状態が完全な対称性を持つ状態になり，対称性が破れている状態はそれよりもエネルギーが高くなってしまうためである（16.3 節参照）．この事実をきちんと把握していないと，簡単な近似計算を超えた議論をするときに，しばしば混乱の元になる[2]．たとえば，「基底状態が縮退していると相転移が起こる」などというよく見かける議論は一般には正しくない．上記のような量子系では，（有限体積の）厳密な基底状態は縮退がなく完全な対称性を持っているからだ[3]．

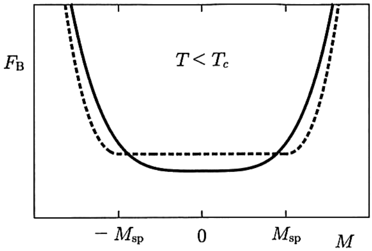


図 16.1　量子系の F_B は，$T < T_c$ において，熱力学の F（点線）よりも，秩序変数の値がゼロの付近が $o(V)$ だけ下がることがある．図では秩序変数を M と書いたが，反強磁性体などの，全磁化とは異なる秩序変数を持つ系でこうなることが多い．

何はともあれ，**$S_B(U, V, N)$ の漸近形が $S(U, V, N)$ になる**というのが統計力学の基本的な仮定である．これによってミクロ系の物理学から $S(U, V, N)$ を求めることが可能になり[4]，まだ何も実験していないような物質のマクロな性質も予言できるようになったのである．漸近形を計算するには，極限を計算するのが手っ取り早いので，実際の計算ではしばしば熱力学極限をとる．このことから，熱力学極限の重要性が強調されすぎるきらいがあり，しばしば

---

2)　もしも簡単な近似計算ですませるならば，このような厳密な基底状態は得られないし，そもそも図 15.16 のように凸性が大きく破れても気にしないのだから，問題にならない．ただし，**本書で説明したようなことをきちんとわかったうえで使うのであれば，簡単な近似計算（たとえば平均場近似）はきわめて有用**である．

3)　それにもかかわらず相転移が起こる機構に関しては，A.Shimizu and T.Miyadera, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 270403.

4)　実際には計算はとても大変だが，シュレディンガー方程式をまともに解くという原理的に不可能な計算に比べれば，はるかにましである．

誤解を生んでいる．実際には，**極限をとるのは漸近形を計算する便宜にすぎない**から，**ひとたび漸近形さえ求まってしまえば，有限のV について熱力学を適用できる**のである．つまり，実際には，

$$S(U,V,N) = V \lim_{V' \to \infty} \frac{S_B(V'u, V', V'n)}{V'} \quad (u = U/V, n = N/V) \quad (16.4)$$

により，有限の V について $S(U,V,N)$ を計算しているのである．だからこそ，統計力学で求めた $S(U,V,N)$ を用いて，**有限のV について熱力学で相転移を論じることができる**（詳しくは下の補足参照）．もしも V が無限大でないと相転移が議論できないなどと思ってしまったら，前章の相転移の議論（液相・気相転移での V の「飛び」とか，V を変化させて相転移を起こすなど）がほとんどできないという馬鹿げたことになってしまう．

このように，ひとたび $S(U,V,N)$ が求まってしまえば，それは基本関係式であるから，後は熱力学を用いてすべてを計算すればよい．そうすれば，平衡状態についてはすべてが，また平衡状態間の遷移についても多くの場合に，熱力学で予言できる．ただし，平衡状態におけるマクロ変数の値だけならば，統計力学の範囲内でも計算できる．たとえば温度 T の熱浴に浸かった系のエネルギーの期待値は，よく知られているように

$$\langle U \rangle = \frac{1}{\sum_{\text{states}} e^{-E/k_B T}} \sum_{\text{states}} E e^{-E/k_B T} \quad \text{for given values of } T, V, N \ (16.5)$$

により計算できる．しかし，**遷移の方は（現在の）統計力学では予言できない**[5]．本書を読み返してみればわかるように，マクロ系の性質として最も意外で重要だったのは，遷移に関する事であった．それが予言できないのだから，**熱力学の助けを借りなければ統計力学の予言能力はきわめて寂しい**ものなのだ．このように，熱力学と統計力学は，お互いに助け合っているのである．

♠ **補足**：熱力学が有限体積系に適用できること

「$V \to \infty$ の理想極限でしか理論が well-defined でない」という反論もあるだろう．しかし，p.3 の補足で述べたように，物理の理論を適用するときに

5)「平衡状態に外場を加えるとエネルギーが上昇する」というぐらいまでなら様々なケースで示されているのだが，なぜ最初に平衡状態にあったかとか，エネルギーが上昇した非平衡状態がその後どうなるか（熱力学ならいずれも要請 I により解決する！）等々がまともには示せていない．しかし，それらが議論できないのでは遷移はほとんど扱えない．

は，まず最初にスケールを決める必要があり，それによって有効桁数も有限に制限される．そのスケールと有効桁数の範囲内で，理想極限である $V \to \infty$ のときの結果と一致するような大きな V であれば，もはや理想極限が達成されているのと同じなのである．理想極限を考えること自体はよいのだが，実際の物理系に適用できるところまで理論を持っていかないと，実験的な検証ができないので自然科学にはならない（無限体積系が存在するかとか，存在したとしても，その温度をどうやって測るのかとか想像してみて欲しい）．上記のように有限系に適用できるからこそ，自然科学の理論たりうるのである．

16.2 ♠♠ 熱力学から得られる統計力学・場の量子論に関する知見

経験によると，長距離力が本質的になる場合を除くと，平衡状態になるまで十分長い時間待ちさえすれば，すべてのマクロ物理系は熱力学に従う．考えてみれば，これはすごいことである．物理系によって構成粒子も違えば，その運動を支配する主要な相互作用の種類も違うし，大きさもエネルギーも物質量も様々である．そのような多種多様な物理系のどれも，要請 I, II に従うのだ．そして，基本関係式には，少数個の（系のサイズに依らない個数の）マクロ変数しか出てこない．それぞれの物理系は，典型的には 10^{24} あるいはそれ以上の自由度を持つのに，それらのマクロな性質は，少数個の変数しか持たない関数で記述できてしまうのだ．このように，多種多様な系の性質が共通の性質に集約されて，その性質を記述する関数形の違い[6]だけに個々の系が持つ個性が集約されてしまうことを**くりこみ** (renormalization) と言うが，これこそまさに現在知られているなかで最大最強のくりこみである．現在のところ，なぜこのような不思議なことが起こるのかはよくわかっていない．つまり，おもちゃのようなモデルならともかく，現実の物質を記述しそうなもっともらしいモデルでこのようなことが起こることを示すことには，だれも成功していない．

しかし，これを逆さまに見ると次のように面白いことが言える．場の量子論や統計力学において何かミクロなモデルを設定したとする．上記の経験によれば，もしもそのモデルが現実の自然現象を記述する良いモデルであるならば[7]，**マクロな現象についてはすべて熱力学と整合しないといけない**ことにな

6)　通常のくりこみ理論では，関数形を決めるパラメータの値の違いとして表す．

7)　現実の自然現象を記述できないようなモデルは，数学としては良いモデルである可能性もあるが，自然科学のモデルとしては悪いモデルである．

る．これは，ミクロなモデルに対する大変強い制限であり知見になる．制限というのは，**勝手なモデルではいけない**ということであり，知見というのは，**わざわざ解いてみなくても熱力学の定理から様々なことが言える**ということである．

たとえば，式 (4.13) と整合するためには，式 (16.1) より

$$\ln W(U,V,N) \sim V \times [U/V, N/V \text{ だけの関数}] \tag{16.6}$$

のように $W(U,V,N)$ が振る舞わないといけない．さらに，エントロピーの凸性と整合するためには，右辺は上に凸でないといけない．さらに，温度が正であることと整合するためには，右辺を U で微分したら常に正でないといけない…等々が言える．このような様々な条件を満たすミクロなモデルを，しばしば**統計熱力学的に正常な**モデルと呼ぶ．

逆に言えば，統計熱力学的に正常なモデルだと信ずるに足るモデルを採用していれば，マクロ変数と関係づけられる量に関しては，**わざわざミクロな計算をしてみなくても，様々なことがわかる**．その知見をミクロな（量子論の）計算に取り入れることによって，**ミクロな計算だけでは導くのが困難だったことを導くことができる**（実例はたとえば脚注 19 の文献）．しかも，熱力学から得られる知見はモデルの詳細に依らないので，そうして得られた結果は，**一群のモデル全体に対して成り立つ普遍的な結果**である．

さらに，**熱力学と整合するあらゆるモデルに成り立つべき結論を導き出すことさえできる**．たとえば，エネルギーの自然な変数 $S, V, X_2, X_3, \cdots$ のうち，S, V 以外の変数は[8]，場の量子論では局所物理量を表す演算子の全系にわたる和（積分）で表せると考えられる[9]．したがって，並進対称な状態を考えると，これらの変数の密度 $s = S/V$, $x_2 = X_2/V$, $x_3 = X_3/V$, $\cdots$ のうち，エントロピー密度 s 以外は，局所物理量の期待値になる．一方，エネルギー密度 $u(s, x_2, x_3, \cdots) \equiv U(S, V, X_2, X_3, \cdots)/V$ の絶対零度極限[10] $u(0, x_2, x_3, \cdots)$ は，$x_2, x_3, \cdots$ の期待値を固定したときの最低エネルギー状態のエネルギー密

8) S は熱力学に特有な量だし，V は空間的な境界条件であるから除かれる．ただし後者は，境界を形成する物質のマクロな位置として表せば，局所物理量を表す演算子の和で表現することもできる．

9) 筆者の知る限り，現在までに例外は見つかっていない．

10) p.101 の補足で述べたように，絶対零度極限をとると $u(s, x_2, x_3, \cdots)$ は一般には連続的微分可能でなくなりうるが，凸性は保持されると考えられる．

度 $\mathcal{U}(x_2, x_3, \cdots)$ と $V \to \infty$ で（有限の V では，$o(V)/V$ の誤差の範囲内で）一致するはずだ．したがって，熱力学の u の凸性（p.99 定理 4.11）より次の定理を得る[11)]：

> **定理 16.1** 熱力学と整合する場の量子論のモデルにおいて，エネルギーの自然な変数のうちのエントロピー以外の変数の密度の期待値を $x_2, x_3, \cdots$ とする．これらを固定したときの並進対称な最低エネルギー状態のエネルギー密度 $\mathcal{U}(x_2, x_3, \cdots)$ は，$o(V)/V$ の誤差の範囲内で，$x_2, x_3, \cdots$ について下に凸である．

たとえば，秩序変数 Φ をきちんと 15.8.2 項の条件 (1)〜(4) を満たすように選んでおけば，その密度 $\phi = \Phi/V$ は $x_2, x_3, \cdots$ の 1 つになるから，$\mathcal{U}$ は ϕ について下に凸である．特に，もしも ϕ が場の期待値であれば，$\mathcal{U}$ は場の量子論で**有効ポテンシャル** (effective potential) と呼ばれる量に対応する．したがって，

> **定理 16.2** 熱力学と整合する場の量子論のモデルの有効ポテンシャルは，$o(V)/V$ の誤差の範囲内で，場の期待値について下に凸である．

これに対応する定理を場の理論の講義で聴いたことがある人もいると思うが，場の理論では証明にそれなりの長さが必要だった．ところが熱力学を用いると，わざわざ証明するまでもなく，この定理が自明に導けてしまったのである．さらに，定理 16.1 は場の理論のものよりもずっと一般的で，ϕ 以外の変数についても凸性を主張しているし，ϕ についても Φ が 15.8.2 項の条件さえ満たしていれば何でも（場の期待値でなくても）よいのだ．

この定理の応用例として，相転移が起こるときの有効ポテンシャルの振舞いを見てみよう．絶対零度の極限では，$F = U - 0 \times 0 = U$ だから，F/V の振舞いと同じになるはずである．したがって，我々が前章で得た，正しい凸性を持つ F のグラフの例（図 15.12，15.14，15.15）が，そのまま上記の定理を満たす正しい有効ポテンシャルのグラフの例になる．これに対して，場の量子論

11）ただし，$\mathcal{U}(x_2, x_3, \cdots)$ が水平な部分を持つ場合は，最低エネルギー状態に次節で述べるように異常にゆらぎが大きい状態も入ってくるので，この定理の解釈はやや難しくなることは注意しておく．

の教科書などで，図 15.16 のような「有効ポテンシャル」のプロットを見かけることがあるが，それは下に凸でないので上記の定理に反する．したがってそれは，「ϕ が与えられた値を持つようなあらゆる状態の中で最小のエネルギー密度を持つ状態のエネルギー密度」として定義された有効ポテンシャルではないことがわかる．それでは何かというと，対称性の破れた状態を見つけ出すための補助概念として導入された別の「有効ポテンシャル」なのである．これは，上記の意味の有効ポテンシャルを計算するつもりで簡単な近似計算を行っても（近似的に）得られるので紛らわしいが，混同しないように注意して欲しい．両者の物理的な違いは，図 15.14，15.15 の水平な部分にあたる状態を含むかどうかである．それらの状態のなかには，15.9.4 項で述べたようなドメイン構造を持つ状態だけではなく，次節で述べるようなドメイン構造を持たない対称性の高い状態も含まれている．

また，よく知られているように，場の理論をユークリッド化すると統計力学の分配関数などとまったく同じ計算式になる．したがって，**上記の定理に限らず，場の量子論に出てくるいくつかの重要な量は，$o(V)/V$ の誤差の範囲内で熱力学に出てくる量に還元でき（したがって，$V \to \infty$ では，熱力学に出てくる密度たちに誤差なく還元でき），熱力学の知識から有用な結論を導き出すことができる**．場の理論だけで考えているとわかりにくかったことが，そうして熱力学に還元することにより，容易に理解できるようになることも少なくない[12)]．

有限温度の場の量子論についても少し触れておこう．無限体積系ではギッブズ状態 $\hat{\rho} = e^{-\beta \hat{H}}/Z$ で状態を表すことはできない．なぜなら，$\hat{H}$ の固有値が $V \to \infty$ では発散してしまうために，この表式が数学的に無意味な表式になってしまうからである．そこで，**Kubo-Martin-Schwinger (KMS) 条件**と呼ばれる条件を満たす状態として，平衡状態を定義する．そのときに，平衡状態を指定するマクロ変数としては，逆温度 $\beta = 1/k_B T$ などの示強変数を含む変数の組を採用している．しかしながら，本書で何度か強調したように，示強変数を含めてしまうと，相境界においては平衡状態の指定が不完全になってし

12) 数学的にも，通常の場の理論の教科書では，ルジャンドル変換が 11.2 節の簡単な形式で定義されていることが多いが，場の理論は相転移が重要だからそれでは困る．それについても，本書の 11 章の後半の一般的な形式を身につけた読者であれば，正しい形式に読み替えることができる．

まう．したがって，本当は，エントロピーの自然な変数の密度[13)]で状態を指定しなければならない，というのが熱力学の教えである．つまり，KMS 条件の代わりに，エントロピーの自然な変数の密度を用いた新しい条件で平衡状態を定義することが必要なのである[14)]．これもまた，場の量子論に熱力学が決定的な知見を与える好例である．

最後に，そもそも，相転移がある場合に場の理論で真空の構造を決めるのに，熱力学が必須であることも，当然ではあるが強調しておく．

16.3　♠♠ ドメイン構造を持たずに相が共存する状態

15.9.4 項において，F が水平になっている部分の状態ではドメイン構造ができると述べた．実際，普通に実験すればドメイン構造ができることが大多数なのだが，原理的には別の可能性もある．

たとえば次のような状況を考えよう．T_c より高温の常磁性相にある強磁性体を箱の中に入れて，$T < T_c$ まで冷やして平衡状態になるまで待つ．ドメイン構造も（ドメイン・ウォールの持つエネルギーの上昇のために）解消されてしまうぐらい，十分に長い時間待つ．そうしてできる状態を ψ と定義する[15)]．外場などが何もかかっていないという理想的な条件下でこのような実験をすると，状態 ψ においてできている $\vec{M}$ は，絶対値は $M_{\rm sp}(T)$ と決まっているが，どんな向きを向いているかは，実験するたびに変わる．つまり，状態 ψ における $\vec{M}$ の向きは，10.7 節で述べた**本質的に定まらない部分**の一例である．もちろん，ψ に対して $\vec{M}$ の測定を行ってやればどの向きの $\vec{M}$ ができているか確認できるが，測定前の状態である（と我々が定義した）ψ では $\vec{M}$ の向きはわからない，ということである．このような状態 ψ が，図 15.14，15.15 の水平な部分の状態としてありうる．

具体的に見るために，$\vec{M}$ の絶対値が $M_{\rm sp}(T)$ で向きが $\vec{\theta}$ であるような状態（それを $\psi_{\vec{\theta}}$ と記す）と ψ がどんな関係にあるか考えよう．測定するまでは，

---

13)　無限体積系を考えているから，密度にしないと発散してしまう．

14)　場の理論における熱力学的状態の特徴付けを長年研究してこられた小嶋泉氏は，筆者のこの指摘をただちに了解し，そのような定式化の妥当性を確認した．

15)　自然科学である物理学で状態を定義するには，このように，量子論とか古典論とかの特定の理論形式に依らずに，その状態の実験的準備の仕方で定義するのが最も自然かつ健全である．そうしておけば，特定の理論形式が破綻している状況であると後から判明しても，状態の定義自体はゆるがない．

どの向きになりやすいということもないのだから，状態 ψ というのは，すぐ下で述べる量子的な重ね合わせ状態でないとすれば，様々な $\vec{\theta}$ を持つ状態 $\psi_{\vec{\theta}}$ たちを等しい確率で混合した，古典混合状態[16] ψ_{mixed} であろう．どの $\vec{\theta}$ を持つ $\psi_{\vec{\theta}}$ も F の値は同じだから，それを混合した ψ_{mixed} の F も同じ値を持つ．したがって，この状態が，F の水平な部分の（中央の $\vec{M}=\vec{0}$ の）状態としてありうる．$\psi_{\vec{\theta}}$ はドメイン構造を持たないので，ψ_{mixed} もドメイン構造を持たない空間的に均一な状態である．したがって，ドメイン・ウォールのせいで（自由）エネルギーが $o(V)$ だけ高いということもない．

ψ としては，あるいは次のような量子状態も考えられる．話をわかりやすくするために絶対零度を考えることにすると，$F(0,V,N)=U(0,V,N)-0\times 0=U(0,V,N)$ は，基底状態のエネルギーと（少なくとも $O(V)$ の精度で）一致するから，ψ は基底状態であろう．もしも，様々な $\vec{\theta}$ を持つ状態 $\psi_{\vec{\theta}}$ たちのどれもが基底状態であれば，それらを任意の重ね合わせ係数で重ね合わせた純粋状態 ψ_{pure} も基底状態である[17]．そして，重ね合わせの結果として，$\vec{M}$ の期待値は，絶対値が $M_{\mathrm{sp}}(0)$ より小さくなる[18]．このように，ψ_{pure} も F の水平な部分の状態としてありうる．これもドメイン構造を持たない空間的に均一な状態である．

さらに，秩序変数とハミルトニアンが交換しないような量子系では，相転移を（熱力学的には，あるいは体積無限大の極限では）起こすにもかかわらず，有限体積における厳密な基底状態は，対称性の破れた $\psi_{\vec{\theta}}$ ではなく，完全に対称な状態 ψ_{symetric} になる場合があることが知られている[19]．ψ はこの厳密基底状態 ψ_{symetric} でありうる．これは完全に対称な状態なので，ドメイン構造を持たず，$\vec{M}$ の期待値はゼロであり，F の水平な部分の状態としてありうる状態である．

実は，$\psi_{\mathrm{mixed}}, \psi_{\mathrm{pure}}, \psi_{\mathrm{symetric}}$ はいずれも，通常の熱力学の範囲からは逸脱

---

16) 古典論の混合状態については，参考文献 [11] の 2.5.5 項を見よ．

17) 次節で述べるように，ψ_{pure} も，すぐ下で出てくる ψ_{symetric} も，無限体積の系では純粋状態としてはありえない状態なのだが，有限体積系では純粋状態である．

18) たとえば，$\psi_{\vec{\theta}}$ と $\psi_{-\vec{\theta}}$ を同じ係数で重ね合わせたら，$\vec{M}$ の期待値はゼロになる．

19) A.Shimizu and T.Miyadera, Phys. Rev. E64 (2001) 056121 で示されたように，$\psi_{\vec{\theta}}$ と ψ_{symetric} のエネルギー期待値の差 ΔE は，$V\to\infty$ の極限でも，一般には解消しない．なお，$\lim_{V\to\infty}\Delta E \neq 0$ ではあっても $\Delta E=o(V)$ なので，$\psi_{\vec{\theta}}$ の方がエネルギーが高いことは，（熱力学的にあるいは体積無限大の極限で）相転移が起こることとは矛盾しない．

した状態である．なぜなら，計算してみればすぐわかるように，示量変数である $\vec{M}$ のゆらぎ（標準偏差）が，$O(V)$ になってしまうからだ．そのために，2.8 節で述べた「示量変数のゆらぎが $o(V)$ である」という通常の状況になっていないのだ．このような異常な状態を，ここでは**異常にゆらぐ状態**と呼ぶことにしよう．これに対して，どんな示量変数のゆらぎも $o(V)$ であるような，通常の熱力学の前提を満たしている状態を**正常にゆらぐ状態**と呼ぼう．

異常にゆらぐ状態は，無限体積極限ではある種の混合状態になることが，（いわゆる公理論的場の理論の 1 つである）代数的場の理論で厳密に示されている．したがって，ψ_{pure} や ψ_{symetric} は有限体積系では純粋状態であるが，無限体積極限では混合状態になってしまうのである．この場合の混合状態は，少数自由度系でよく見かけるようなミクロ状態だけが異なる（マクロには同じ）状態たちの混合ではなく，マクロに異なる状態たちを混合した，特殊な状態である（そのため，代数的場の理論では**混合相** (mixed phase) と呼ばれることもある）．無限体積系がそのような状態にある（実際の大きな系の状態がそれで近似できる）とは考えがたいので，**場の理論や統計力学では，無限体積系の真空状態や平衡状態が正常にゆらぐ状態にあることを**[20]**，通常は要請する．**そして，その状態と，そこからの有限励起状態たちだけを扱うように定式化される．そうすれば，ほとんど有限自由度系の量子論と同じような整合した議論ができるのである．

ところで，図 15.14，15.15 の水平な部分の端の状態（水平な部分のなかで $|\vec{M}|$ が最大になる状態）はどれも，正常にゆらぐ状態である．それは明らかに複数個ある（特にこれらの図の場合は無数にある）．通常の場の量子論や統計力学では，上記のことから，そのなかからどれか 1 つの状態を真空状態や平衡状態として選び出すことになる．そうすると，15.8.1 項や 15.9.2 項で述べたように，対称性が破れる．これが，場の量子論や統計力学における対称性の破れである．しばしば，「基底状態が複数個縮退して出てきて，どれも対称性を破っているから，どれか 1 つを選ぶと対称性が破れる」というような説明を見かけるが，これは正確な説明とは言い難い．上述の ψ_{pure} や ψ_{symetric} のように，普通の真空と同じエネルギー密度を持つのに異常にゆらぐ状態もあるからだ（特に ψ_{symetric} は，エネルギーで言えば真空より低い！）．

こうしてどれか 1 つの真空状態なり平衡状態なりを選び出すと，U が最小

20) 正確に言えば，**クラスター性** (cluster property) と呼ばれる性質を持つこと．

の状態は１つだけになるから，自動的にネルンスト-プランクの仮説が満たされる．逆に言えば，**普通の場の量子論や統計力学は，ネルンスト-プランクの仮説まで含めて熱力学と整合するように理論を構成している**，ともいえる．

では，そもそもなぜ異常にゆらぐ状態ではいけないのか？　無限体積系であれば，そのような状態を既約表現するヒルベルト空間は構成できないことが証明されてはいるが，なぜ既約表現でなければならないのか？　それに，現実の物理系である有限体積系では，$\psi_{\rm pure}$ や $\psi_{\rm symetric}$ のような示量変数のゆらぎが $O(V)$ の状態も，通常のヒルベルト空間で（純粋状態として）既約表現できるのだ．したがって，「示量変数のゆらぎが $O(V)$ の状態は，ごく一部を測るような測定に対してすら不安定だ」という一般的定理（脚注３の文献）に答えを求めるのが自然ではないだろうか．すなわち，そのような状態がたとえ作れたとしても，ごく一部を測るだけで壊れてしまうからではないだろうか[21)]？

16.4 ♠♠ 相対論との関係

最後に，相対論にも簡単に触れておこう．相対論は，熱力学と同じく古典論（正確に言うと，参考文献 [11] に述べた「局所実在論」）であるから，熱力学との相性はよい．そもそも，マクロ現象が起こる舞台としての時空の理論がないと熱力学は困るので，相対論は熱力学を背後で支えているとも言える．他方，以下で述べるように，相対論も熱力学に常日頃からお世話になっている．ここでも異なる理論の助け合いの構図が見られる．

まず，特殊相対論の範囲ならば，相対論は場の量子論に自然に取り入れられているから，ある意味で，相対論と熱力学との関係は，今までに述べたような場の量子論と熱力学との関係に含まれる．また，一般相対論は宇宙のようなマクロ系を扱うことが多いので，しばしば熱力学が中心的な役割を果たす．たとえば，宇宙の初期にインフレーションと呼ばれる急膨張があったのではないかという仮説がある．急膨張により温度が下がるので，一次相転移が起こり，潜熱が解放され…と熱力学を駆使して議論してゆく仮説である．

---

21)　もちろん symmetry-breaking field を導入すれば純粋相を取り出すことができるが，脚注３の文献で論じたように，強磁性体のような単純な場合を除くと，目の前の試料に適した symmetry-breaking field が常にあらかじめ実験室に存在するなどとは考えにくい．また，不純物の効果も，一般には十分なエネルギー差を作り出せない場合があるし，そもそも不純物がない系における問題解決にはならない．

さらに，物理学の大きな課題として，一般相対論（重力）と量子論の統一があるが，そこでも熱力学が重要な役割を果たしている．その典型例がブラックホールの熱力学である[22]．これは，熱力学エントロピーに似た量がブラックホールに定義できるというところから始まった議論だったが，適当な設定の下では，どうやら本当に熱力学の法則を（第三法則については不明だが）満たすらしい[23]．そして，重力を含む量子論の候補の1つを用いて，統計力学でブラックホールのエントロピーを計算してみると，すべてのつじつまが合うそうだ．これは2つの重要なことを意味する．1つは，熱力学が，ブラックホールのような時空が極端に歪んでいるような状況でも成り立つほどの強大な普遍性を持っていることである．もう1つは，重力を含む量子論の候補がたくさんある中で，どれが良い理論であるかを絞り込むときに，「ブラックホールに適用したときに熱力学と整合する結論を出すか」というテストが，格好の試金石（あるいは手がかり）になることだ．熱力学は，重力と量子論を統一しようとするときにも，重要な役割を演じているのである．このことは，アインシュタインが1905年のいわゆる「奇跡の年」の3つの論文（相対論，光電効果，ブラウン運動）の理論を作るときに，熱力学だけが正しい理論だという信念に基づいて，熱力学に整合するように理論を作っていったというエピソードを思い起こさせる．アインシュタインほどの偉大な物理学者であればこそ，熱力学の強大な普遍性をよく理解していたのであろう．

この章で述べてきたことは，熱力学と他の理論との深い関係のほんの一端にすぎないが，これだけの例を読んだだけでも，読者は図1.1 (p.6) の意味を実感していただけたのではないだろうか？　これに限らず，自然科学の様々な理論は，相互に依存し合い，助け合っているものである．そのことを常に意識して，自然現象という広大で魅力的な対象の理解に挑戦して欲しい．

22) 以下のブラックホールに関する記述は，主に向山信治氏から筆者が聞きかじったことであるが，読者の参考になると考え，ここだけは聞きかじりを書いておく．

23) ただし，重力に特有な力の長距離性によりエネルギーが相加的にならないことなど，微妙な問題もある．

さらに学びたい人のための指針

本書では，「熱力学の基礎」というタイトルどおりに，熱力学の最も基本的で重要な事項を，通常の教科書よりも一般的にかつ丁寧に解説した．したがって，熱力学としては，ここから先は様々な系への応用になる．特に，化学系や生物系に進むのであれば，溶液や化学反応の熱力学がとても重要になるので，それらの内容が書かれた本を読むことを勧める．

一方，物理系に進むのであれば，一部の分野を除くと，熱力学の知識は本書の内容で十分だと思われるので，統計力学や量子論の習得に進まれることを勧める．それらを学ぶなかで本書の内容を思い出してもらえば，統計力学や多体系の量子論についての理解も一層深まるに違いない．そして，統計力学も場の量子論も（できれば有限温度の場の量子論まで）ひととおり学び終えてから，もう一度本書を取り出して，スペードマークの付いた項目も含めて読みかえしてみれば，様々な知識がつながり，視界が広がるような感覚を覚えていただけるのではないだろうか．

筆者が研究時間を削って多大な時間を割いてまで，「○○の基礎」というタイトルのシリーズの執筆を始めた理由は，あまりにも計算方法の習得や個別の応用に重心を置きすぎて，基礎的なことがおろそかにされる風潮が蔓延しているように感じるからだ．応用さえできればそれでいい，という考え方もありうるが，基礎が身に付いていないことが，個別の応用にも悪影響を与えている事例が多いように思う．参考文献 [11] にも書いたが，学問でもスポーツでも，基礎が大事であるとくりかえし強調される理由は，基礎を身につけていないために困っている人がとても多いからではないだろうか？　本書によって，読者が熱力学の基礎をしっかりと身につけて下さることを願いつつ，筆を置く．

参考文献

本書では割愛した科学史を詳しく述べた文献としては，次の大作が評価が高い：

[0] 山本義隆『熱学思想の史的展開——熱とエントロピー』(現代数学社).

また，1.3 節の I.A の流儀の教科書として有名なのは，

[1] H.B.Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, 2nd edition (Wiley, 1985).（どうしても和訳がいい人は[1]吉岡書店の訳書）の前半

この第 2 版では抜け落ちているが，第 1 版のまえがきには，L.Tisza の講義の内容に従って本を書いたと記してある．しかし，1.3 節で述べたように I の流儀を提唱したのはギッブズであり，その論文は次の論文集にまとめられている：

[2] The Scientific Papers of J.W.Gibbs Vol.I (Longmans, Green, and Co., 1906). 現在は Ox Bow Press から出版されている．

一方，I.B の流儀の教科書は非常に多い．しかし，それらの本が熱力学がわからない人を大量生産してきた事実は重いと思う．この流儀の中で比較的よさそうな和書を挙げると，たとえば，

[3] 原島鮮『熱力学・統計力学』(培風館）の前半

[4] 宮下精二『熱力学の基礎』(サイエンス社)

[5] 久保亮五編『大学演習 熱学・統計力学』(裳華房)[2]

II.B の流儀の教科書としては，現代的な教科書として評価が高い

[6] 田崎晴明『熱力学——現代的な視点から』(培風館)

をお薦めする．こうして分類してみると，II.A の流儀の教科書もあってもい

1) 訳書が薦められない理由は http://as2.c.u-tokyo.ac.jp/~shmz/zakki.html の「訳書」の項を参照せよ．

2) 統計力学の世界的大家だった久保先生が編集した演習書．やや難しいところもあるが，物理学を志す人は必携．

いことに気づくが，筆者が知る限りはまだないようなので，次の総合報告をあげておく：

[7] E.H.Lieb and J.Yngvason, Physics Reports **310** (1999) 1.

また，統計力学と融合したような形で理論を展開する教科書も多いのだが，このやり方では，ほぼ間違いなく熱力学の理解が不完全になる．その中で，

[8] ランダウ・リフシッツ（小林秋男訳）『統計物理学　上・下　第3版』（岩波書店）

は例外的にすばらしいが，とても難しいし，熱力学の価値をわかりにくくした負の側面も持つので，熱力学をきちんと身につけてから読んだ方がいいと思う．

熱力学で用いる数学については，たとえば，

[9] 高木貞治『解析概論』（岩波書店）の前半
[10] 山本昌宏『理工系のための基礎と応用 微分積分　改訂第3版』（サイエンス社）

をお薦めする．[9] はいわずと知れた名著だが，[10] は微分・積分の「ココロ」が書いてあって，理工系の学生ならぜひ持っていたい1冊である．

また，本書では，できるだけ高い視点から熱力学を理解して欲しいので，ときどき量子論を引き合いに出して説明している部分がある．だから，量子論もできるだけ高い視点から書かれた本を参考にするのがよい．やさしい本でそのような書き方をしているものはなかったので書き下ろしたのが，拙著

[11] 清水明『新版 量子論の基礎』（サイエンス社）

である．

なお，筆者が具体的な文献名を挙げたからといって，それは，**決してこれらの文献に不満や誤りがないということではない**．もともと，自分が書いた文献以外に，責任を持てるはずがない．特に，本文中でも述べたように，熱力学はたいへん難しい理論体系であるので，どの本にも（この本にも）少なからぬ不満点がある．しかし，**たとえ完璧な本があったとしても，結局は自分で計算をやり直すなどして自分の頭で整理し直して消化しないと身に付かない**ことを注意しておく．それは，どんなに素晴らしいサッカーの本を読んでも，実際にボールを蹴って練習しなければサッカーができないのと同じことである．

付録 **A**

熱力学に便利な偏微分の公式

変数 $x_1, x_2, x_3, \cdots$ の関数 $z = f(x_1, x_2, x_3, \cdots)$ について，$x_2, x_3, \cdots$ を固定して x_1 について偏微分するのは，1 変数関数の普通の微分と同じことだから，

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3, \cdots} = 1 \Bigg/ \left(\frac{\partial x_1}{\partial z}\right)_{x_2, x_3, \cdots}. \tag{A.1}$$

また，z が 2 つの変数 x, y の関数であるとすると，$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$ であるから，z が一定の場合（すなわち $dz = 0$）について dy で割り算すると，

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x. \tag{A.2}$$

最後の項に式 (A.1) を適用して整理すると，きれいな形になる：

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \tag{A.3}$$

2 つの変数 x_1, x_2 の関数として $z = f(x_1, x_2)$ が与えられているとする．もしも，x_1, x_2 が他の変数 ξ_1, ξ_2 の関数として，

$$x_1 = X_1(\xi_1, \xi_2), \quad x_2 = X_2(\xi_1, \xi_2) \tag{A.4}$$

と表せるとすると，$z = f(x_1, x_2)$ に代入すれば，

$$z = f(X_1(\xi_1, \xi_2), X_2(\xi_1, \xi_2)) \equiv g(\xi_1, \xi_2) \tag{A.5}$$

のように，z も ξ_1, ξ_2 の関数として表せる．このとき，合成関数の微分法を使えば，

$$\frac{\partial g}{\partial \xi_1} = \frac{\partial X_1}{\partial \xi_1}\frac{\partial f}{\partial x_1} + \frac{\partial X_2}{\partial \xi_1}\frac{\partial f}{\partial x_2}, \tag{A.6}$$

$$\frac{\partial g}{\partial \xi_2} = \frac{\partial X_1}{\partial \xi_2}\frac{\partial f}{\partial x_1} + \frac{\partial X_2}{\partial \xi_2}\frac{\partial f}{\partial x_2} \tag{A.7}$$

という公式を得る．これを熱力学風の書き方で表せば，次のようになる：

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \xi_1}\right)_{\xi_2} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial \xi_1}\right)_{\xi_2} \left(\frac{\partial z}{\partial x_1}\right)_{x_2} + \left(\frac{\partial x_2}{\partial \xi_1}\right)_{\xi_2} \left(\frac{\partial z}{\partial x_2}\right)_{x_1}, \quad \text{(A.8)}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \xi_2}\right)_{\xi_1} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial \xi_2}\right)_{\xi_1} \left(\frac{\partial z}{\partial x_1}\right)_{x_2} + \left(\frac{\partial x_2}{\partial \xi_2}\right)_{\xi_1} \left(\frac{\partial z}{\partial x_2}\right)_{x}. \quad \text{(A.9)}$$

もっと多変数の場合も同様で，変数 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ が他の変数 $\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n$ の関数として表せるならば，

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \xi_j}\right)_{\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_n(\not\ni \xi_j)} = \sum_{k=1}^{n} \left(\frac{\partial x_k}{\partial \xi_j}\right)_{\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_n(\not\ni \xi_j)} \left(\frac{\partial Z}{\partial x_k}\right)_{x_1,x_2,\cdots,x_n(\not\ni x_k)} \quad \text{(A.10)}$$

が，$j = 1, 2, \cdots, n$ について成立する．ただし，$\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n(\not\ni \xi_j)$ というのは，$\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n$ から ξ_j を除いたものを表し，$x_1, x_2, \cdots, x_n(\not\ni x_k)$ も同様である．

また，熱力学の実用的な計算には以下で説明する**ヤコビアンの方法**を使うことも多いので，それも説明しておこう．$X_1, X_2, \cdots, X_n$ がどれも $x_1, x_2, \cdots, x_n$ の関数であるとき，偏微分係数 $\dfrac{\partial X_i}{\partial x_j}$ を i 行 j 列目の行列要素とする $n \times n$ 行列の行列式

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial X_1}{\partial x_1} & \frac{\partial X_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial X_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial X_2}{\partial x_1} & \frac{\partial X_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial X_2}{\partial x_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial X_n}{\partial x_1} & \frac{\partial X_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial X_n}{\partial x_n} \end{vmatrix} \equiv \frac{\partial(X_1, X_2, \cdots, X_n)}{\partial(x_1, x_2, \cdots, x_n)} \quad \text{(A.11)}$$

を，関数 $X_1, X_2, \cdots, X_n$ の**ヤコビアン** (Jacobian) と呼ぶ．たとえば $n = 2$ の場合は，$\dfrac{\partial(X_1, X_2)}{\partial(x_1, x_2)} = \dfrac{\partial X_1}{\partial x_1}\dfrac{\partial X_2}{\partial x_2} - \dfrac{\partial X_1}{\partial x_2}\dfrac{\partial X_2}{\partial x_1}$ である．成分が数ではなくて関数だという以外は普通の行列の行列式と同じだから，行列式の様々な性質をそのまま持っている．たとえば，関数や変数を入れ替えると，行や列が入れ替わるので，1 回入れ替えるごとに符号が反転する：

$$\frac{\partial(X_1, X_2, \cdots, X_n)}{\partial(x_1, x_2, \cdots, x_n)} = -\frac{\partial(X_2, X_1, \cdots, X_n)}{\partial(x_1, x_2, \cdots, x_n)} = \frac{\partial(X_2, X_1, \cdots, X_n)}{\partial(x_2, x_1, \cdots, x_n)}$$
$$= -\frac{\partial(X_1, X_2, \cdots, X_n)}{\partial(x_2, x_1, \cdots, x_n)} \quad \text{(A.12)}$$

という具合である．また，X_2 以下を $X_2 = x_2, \cdots, X_n = x_n$ と選べば，

$$\frac{\partial(X_1, x_2, \cdots, x_n)}{\partial(x_1, x_2, \cdots, x_n)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial X_1}{\partial x_1} & \frac{\partial X_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial X_1}{\partial x_n} \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)_{x_2, \cdots, x_n} \tag{A.13}$$

のように，X_1 の偏微分係数をヤコビアンで表すことができる（右辺では固定する変数を明示した）．さらに，$x_1, x_2, \cdots, x_n$ が別の変数 $\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n$ の関数であれば，次のような簡単な関係が成り立つことが示せる：

$$\frac{\partial(X_1, X_2, \cdots, X_n)}{\partial(\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n)} = \frac{\partial(X_1, X_2, \cdots, X_n)}{\partial(x_1, x_2, \cdots, x_n)} \frac{\partial(x_1, x_2, \cdots, x_n)}{\partial(\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n)}. \tag{A.14}$$

この式で特に $\xi_1 = X_1, \xi_2 = X_2, \cdots, \xi_n = X_n$ とおけば，

$$\frac{\partial(X_1, X_2, \cdots, X_n)}{\partial(x_1, x_2, \cdots, x_n)} = 1 \Big/ \frac{\partial(x_1, x_2, \cdots, x_n)}{\partial(X_1, X_2, \cdots, X_n)} \tag{A.15}$$

もわかる．式 (A.14) と (A.15) は要するに，$\partial(\cdots)$ を普通の数のように約分したりできると言っている．すると，たとえば式 (A.3) を式 (A.12), (A.13) で書き直した

$$1 = -\frac{\partial(x, z)}{\partial(y, z)} \frac{\partial(y, x)}{\partial(z, x)} \frac{\partial(z, y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(z, x)}{\partial(y, z)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(z, x)} \frac{\partial(y, z)}{\partial(x, y)} \tag{A.16}$$

は自明な等式になってしまう！　このようにして計算するのがヤコビアンの方法である．本書に出てきた計算をこの方法でやり直してみれば使い方がわかると思う．

付録 B
二次形式

二次形式については，齋藤正彦『線型代数入門』（東京大学出版会）や有馬哲『線型代数入門』（東京図書）などを参照して欲しいが，ごく簡単に記しておく．

k 行 l 列成分が a_{kl} であるような $n \times n$ 実対称行列 $A = (a_{kl})$ と，n 行 1 列の実ベクトル $\boldsymbol{x}$ について，

$$\boldsymbol{x}^t A \boldsymbol{x} = \sum_{k,l} a_{kl} x_k x_l \tag{B.1}$$

を**二次形式** (quadratic form) と呼び，A を**係数行列**と呼ぶ．ただし，t は転置行列を表す．

もしも二次形式の値が，どんな $\boldsymbol{x}$ についても負にならなければ，その二次形式および係数行列 A は，**非負定値** (non-negative definite) であると言う．同様に，二次形式の値がどんな $\boldsymbol{x}$ についても正にならないとき，その二次形式および A は，**非正定値** (non-positive definite) であると言う．

A が非負定値であるとき，$\boldsymbol{x} = (0, \cdots, 0, x_k, 0, \cdots, 0)^t$（$k$ 成分が x_k で他はゼロ）と選ぶと

$$\boldsymbol{x}^t A \boldsymbol{x} = a_{kk} x_k^2 \geq 0 \quad (k = 1, 2, \cdots, n) \tag{B.2}$$

となるから，A の**対角成分は非負**だということがわかる．また，$\boldsymbol{x}$ を A の固有ベクトルに選べば，A の**どの固有値も非負**ということがわかる．また，p 個の自然数 $(1 \leq)\ j_1 < j_2 < \cdots < j_p\ (\leq n)$ を勝手に持ってきて，k 行 l 列成分が $a_{j_k j_l}$ であるような $p \times p$ 実対称行列 $A_p \equiv (a_{j_k j_l})$ を作ったとき，その行列式 $\det A_p$ を A の**主小行列式** (principal minor) と呼ぶが，A が非負定値であればその**どんな主小行列式も非負**であることが言える．「A の対角成分が非負」というのは，この結果の特殊な場合 $(p = 1)$ に相当するとも言える．

同様に，A が非正定値であれば，A のどの対角成分も，どの固有値も，どの主小行列式も非正であることが言える．

付録 C
問題解答

問題 1.1　微分可能ならば，$h(x) \equiv f(x) - f(a) - f'(a)(x-a)$ とおき，$x-a$ で割り算して微係数の定義 $f'(a) = \lim_{x \to a} \dfrac{f(x)-f(a)}{x-a}$ を用いれば，$h(x) = o(x-a)$ とわかるので式 (1.2) を得る．逆に式 (1.2) が成り立っていれば，$f(a)$ を左辺に移してから $x-a$ で割り算して極限をとれば，$\lim_{x \to a} \dfrac{f(x)-f(a)}{x-a} = f'(a)$.

問題 1.2　$f_{xx} = 2y^3$，$f_{xy} = f_{yx} = 6xy^2$，$f_{yy} = 6x^2y$.

問題 1.3　$(x,y) \neq (0,0)$ のときは $f_{xy}(x,y) = \dfrac{x^2-y^2}{x^2+y^2} + \dfrac{8x^2y^2(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^3}$ と求まるので，$f_{xy}(x,0) = 1$ $(x \neq 0)$，$f_{xy}(0,y) = -1$ $(y \neq 0)$ であることがわかる．よって，$\lim_{x \to 0} f_{xy}(x,0) \neq \lim_{y \to 0} f_{xy}(0,y)$ となり，$f_{xy}(x,y)$ は原点近傍で不連続である．つまり $f(x,y)$ は原点近傍で C^2 級でない．

問題 2.1　体積 V の系を n 等分した部分系たちについては，均一性から $X = X^{(1)} + X^{(2)} + \cdots + X^{(n)} = nX^{(1)}$ だから，$X^{(1)} = X/n$. このような部分系を m 個集めたものを部分系 i と名付けると，相加性から $X^{(i)} = mX^{(1)} = (m/n)X$. これが，任意の正整数 m,n について成り立つわけだが，任意の実数 λ は有理数でいくらでもよく近似できることと，ヒントより，$X^{(i)} = \lambda X$ が任意の正数 λ について成り立つと考えてよい．これは X が体積 V であっても同様だから，$V^{(i)} = \lambda V$. ゆえに，$X^{(i)} = (V^{(i)}/V)X = (X/V)V^{(i)}$ となるから，$K \equiv X/V$（これは $V^{(i)}$ に依らない）とおけば，式 (2.11) が成り立つ．

問題 3.1　電池の起電力がなくなって電流が流れなくなった状態.

問題 3.2　A さんが始状態から出発して平衡状態になるまでの過程を観察したら，平衡状態になるまでの間に，その相加変数の値は時々刻々変わる．B さんがこの過程を途中から見たとすると，B さんにとってはその相加変数の初期値は A さんとは異なる．しかし，A さんも B さんも，最後にはまったく同じ平衡状態に達することを見いだす．したがって，始状態の相加変数の値が平衡状態と一対一に対応することはありえない．

問題 4.1　式 (4.6) の部分系を q 個合併して，体積が qV/p の複合系を作ると，その S は，

$$S(qX_0/p, \cdots, qX_t/p) = qS(X_0/p, \cdots, X_t/p) = (q/p)\ S(X_0, \cdots, X_t).$$

ここで，1 番目の等号は式 (4.5) を，2 番目の等号は式 (4.6) を用いた．q/p は任意の正の有理数をとりうるので[1)]，問題のヒントにより，任意の正数 λ について式 (4.7) が成立することが言える．

問題 4.2 (i) $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N)$ を計算してみよ．(ii) $u = U/V, n = N/V$ とおくと $S/V = s(u,n) = K(un)^{1/3}$ であり，$u = U/N, v = V/N$ とおくと $S/N = s(u,v) = K(uv)^{1/3}$.

問題 4.5 それぞれの $f''(x)$ が，$-2\ (<0)$，$-1/x^2\ (<0)$，$-(-x)^{-3/2}/4\ (\leq 0)$ となるから，上に凸だとわかる．

問題 4.6 (i) 自明．

(ii) $X-a, X-b \in I$ であるような任意の $a, b \in I$ と，$0 < \lambda < 1$ の範囲の任意の実数 λ について，

$$\begin{aligned} h(\lambda a + (1-\lambda)b) &= f(X - \lambda a - (1-\lambda)b) \\ &= f(\lambda(X-a) + (1-\lambda)(X-b)) \\ &\geq \lambda f(X-a) + (1-\lambda)f(X-b) \\ &= \lambda h(a) + (1-\lambda)h(b). \end{aligned}$$

(iii) 任意の $a, b \in I$ と，$0 < \lambda < 1$ の範囲の任意の実数 λ について，

$$\begin{aligned} h(\lambda a + (1-\lambda)b) &= f(\lambda a + (1-\lambda)b) + g(\lambda a + (1-\lambda)b) \\ &\geq \lambda f(a) + (1-\lambda)f(b) + \lambda g(a) + (1-\lambda)g(b) \\ &= \lambda h(a) + (1-\lambda)h(b). \end{aligned}$$

(iv) (ii) より $g(X-x)$ は上に凸だから，(iii) より $h(x)$ も上に凸．

(v) (iii) のようにして証明できるが，グラフを描けば自明．

問題 4.7 前問の解で，a, b, X を $\vec{a}, \vec{b}, \vec{X}$ に変えればよい．

問題 4.8 (i) は，問題 4.6 の解のようにすればすぐ示せる．(ii) は，X を固定するから 1 変数関数であり，数学の定理 4.3 が使える．$\dfrac{\partial h_1(X,x)}{\partial x} = f'(x) - f'(X-x) = 0$ は $x = X/2$ で満たされるので，h_1 は $x = X/2$ で最大．$\dfrac{\partial h_2(X,x)}{\partial x} = f'(X+x/2)/2 - f'(X-x/2)/2 = 0$ は $x = 0$ で満たされるので，h_2 は $x = 0$ で最大．

問題 4.9 $S(\lambda U, \lambda V)$ を計算して λ について整理すれば，容易に $S(\lambda U, \lambda V) = \lambda S(U, V)$ が示せる．あるいは，問題 4.10 が示せれば $S(U,V) = Vs(u)$ だから，これは自明．

---

1) p をあまり大きくすると部分系がミクロ系になってしまって熱力学が適用できなくなるが，これは V をさらに大きくすれば回避できる．

問題 4.10 $s(u) = k_{\mathrm{B}}\left[\left(\frac{u}{\epsilon}+\frac{1}{\gamma}\right)\ln\left(\frac{u}{\epsilon}+\frac{1}{\gamma}\right)-\frac{u}{\epsilon}\ln\frac{u}{\epsilon}-\frac{1}{\gamma}\ln\frac{1}{\gamma}\right].$

問題 4.11 2 階偏微分可能なので，2 階偏微分可能を計算して式 (4.23) を用いれば示せる．

問題 4.12 (i) $\widehat{S} = k_{\mathrm{B}}\sum_{i=1}^{2}\left[\left(\frac{U^{(i)}}{\epsilon}+\frac{V}{2\gamma}\right)\ln\left(\frac{U^{(i)}}{\epsilon}+\frac{V}{2\gamma}\right)-\frac{U^{(i)}}{\epsilon}\ln\frac{U^{(i)}}{\epsilon}-\frac{V}{2\gamma}\ln\frac{V}{2\gamma}\right].$

(ii) 略（山のようになる）

(iii) $U^{(1)} = U/2$ のときに最大で，最大値は式 (4.37) と同じ表式になる．

(iv) (iii) の解答より自明．

問題 4.13 図 4.4 と，横軸・縦軸は異なるが，同じ格好をしたグラフになる．

問題 4.14 たとえば，$\dfrac{\partial S}{\partial U}$ が正で連続な減少関数だったから，$\dfrac{\partial U}{\partial S} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial U}\right)^{-1}$ は正で連続な増加関数になる．

問題 5.1 $B = \frac{k_{\mathrm{B}}}{\epsilon}\ln\left(1+\frac{\epsilon V}{\gamma U}\right)$，$\Pi_V = \frac{k_{\mathrm{B}}}{\gamma}\ln\left(1+\frac{\gamma U}{\epsilon V}\right)$. これらは明らかに 0 次同次関数．

問題 5.2 (i) $U(T,V) = \epsilon V/[\gamma(e^{\epsilon/k_{\mathrm{B}}T}-1)]$.

(ii) $e^{\epsilon/k_{\mathrm{B}}T} \simeq 1+\epsilon/k_{\mathrm{B}}T$ となるので，$U \simeq k_{\mathrm{B}}TV/\gamma$.

問題 5.4 $s_0 \equiv S_0/N_0$ などとおくと，

$$s = s_0 n + Rn\ln\left[\left(\frac{u}{u_0}\right)^{c}\left(\frac{n_0}{n}\right)^{c+1}\right] \equiv s(u,n).$$

問題 5.5 2 階偏微分係数を計算するといずれも非正になっていることからわかる．

問題 5.6 $U(S,V,N)$ を式 (5.43) の右辺の関数として，

$$T = \frac{\gamma-1}{RN}U(S,V,N),\ P = \frac{\gamma-1}{V}U(S,V,N).$$

(5.43) より $U = U(S,V,N)$ であるから，T の結果から $U = RNT/(\gamma-1) = cRNT$. これを P の結果に代入して $PV = RNT$.

問題 5.7 基本関係式を微分して得られる次式からただちに求まる：

$$\frac{1}{T} = B = \frac{3\Omega}{4}\left(\frac{V}{U}\right)^{1/4},\ \frac{P}{T} = \frac{\Omega}{4}\left(\frac{U}{V}\right)^{3/4}.$$

問題 5.8　いずれの場合も $T \to 0$ で $U \to 0$ なので，基本関係式で $U \to 0$ とすればただちにわかる．

問題 6.2　V で微分して V で積分するので元に戻る．したがって，ただちに式 (6.38) を得る．

問題 6.5　結果は本文中に求めてあるから，一覧表を作って吟味せよ．とても勉強になるであろう．

問題 6.7　粒子の出入りはなく，準静的断熱過程だから $\Delta S = 0, \Delta N = 0$. ゆえに (6.47) よりただちに式 (6.60) を得る．それを式 (6.50) に代入すれば式 (6.61) を得る．

問題 6.8　本文中の式を，a, b の 1 次の精度で近似したものに代入すればよい．たとえば式 (6.57) は，式 (1.4) を用いて，

$$\Delta S = -RN\left[\ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) + \ln\left(\frac{1 - b\frac{N}{V_1}}{1 - b\frac{N}{V_2}}\right)\right] \simeq -RN\left[\ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) - b\frac{N}{V_1} + b\frac{N}{V_2}\right].$$

問題 6.9　U, N が一定で V だけ変わるから，式 (6.47) よりただちに式 (6.63) を得る．条件，式 (6.48), (6.49) のために，式 (6.63) の符号は $a = b = 0$ としたものと同じだと考えてよいから，正である．同様に，式 (6.51) よりただちに式 (6.62) を得る．

問題 8.3　求めた $U^{(i)}, V^{(i)}, N^{(i)}$ の値を，式 (8.16) と (8.19) の U, V, N にそれぞれ代入するだけでよい．

問題 8.4　$U = E_{\text{内部}} + gZ$ と選んだので，エントロピーの自然な変数は Z を含めた $U, Z, N, \cdots$ である．したがって，$Z, N, \cdots$ を固定して U を増すのであれば，S も T も強増加する．それは結局 $E_{\text{内部}}$ を増していることになるから，当然である．一方，鉄をそっと持ち上げるのは，U だけでなく Z も変化するのでこれには当てはまらず，実際には，$E_{\text{内部}}$ が変化しないために，S も T も変わらない．

問題 10.1　Web 上の検索エンジンで「熱機関」を検索すればたくさんの実例が出てくる．

問題 10.4　たとえば (ii) は，ピストンを引く間は R が断熱されていたと考えるとわかりやすい．ゆっくりピストンを引いたと考えれば式 (6.39) が使えるので，W' の向きに注意すると $T'_{\mathrm{L}} - T_{\mathrm{L}} = -W'/cRN < 0$ となり，ピストンを引いた後の温度 T'_{L} はたしかに下がっている．(iii) では圧縮するので，反対に温度が上がる．

問題 10.6　摂氏温度を絶対温度に直すことだけ気をつけて，式 (10.18) に当てはめればよい．

問題 10.8　6.6 節の結果を順に当てはめれば，各ステップで，(i): $W_e = Q_{\rm H} = RNT_{\rm H} \ln(V_1/V_0)$，(ii): $W_e = cRN(T_{\rm H} - T_{\rm L})$，(iii): $W_e = Q_{\rm L} = -RNT_{\rm L}\ln(V_2/V_3)$，(iv): $W_e = -cRN(T_{\rm H} - T_{\rm L})$．また，$T_{\rm L}/T_{\rm H} = (V_1/V_2)^{\gamma-1} = (V_0/V_3)^{\gamma-1}$ より $V_1/V_0 = V_2/V_3$．以上から，$\eta_{W\to Q} = 1 - T_{\rm L}/T_{\rm H}$．詳しい情報は Web 上の検索エンジンでも見つかる．

問題 11.1　$f(x)$ はあらゆる x で微分可能で，$f'(x) = x^3$ は増加関数だから下に凸である．$f'(x) = p\ (\geq 0)$ を満たす x の値は $x = p^{1/3}$ と一意的に定まるので，式 (11.7) を用いて

$$g(p) = p^{1/3} \cdot p - p^{4/3}/4 = 3p^{4/3}/4.$$

$0 < f'(x) < +\infty$ なので，$g(p)$ の定義域は $0 < p < +\infty$ である．

問題 11.3　$g(p) = 3p^{4/3}/4\ (0 < p < +\infty)$ は下に凸で，あらゆる p で微分可能で，$g'(p) = p^{1/3} = x\ (> 0)$ を満たす p の値は $p = x^3$ と一意的に定まる．したがって，(11.7) を用いて $f(x)$ の関数形は $f(x) = x^3 \cdot x - 3x^4/4 = x^4/4$ と求まり，定義域は，$0 < g'(p) < +\infty$ より $0 < x < +\infty$ となるので，完全に元に戻った．

問題 11.4　左辺は，p と x の関係が指定されていないので，そもそもルジャンドル変換になっていない．中辺の括弧内も同様なので，2 ヵ所出てくる x が同じ値なのかどうかすらわからない．

問題 11.5　簡単に計算できる．たとえば (i) はそれぞれ，$h = -p^2/4 + y^2, h = -p^2/4 + 2y^2$．(iii) では，式 (11.20) にマイナスが付いていることに注意．

問題 11.9　(i) 微係数を計算すると，

$$f'(x) = \begin{cases} 1 + x & (0 < x \leq 1) \\ 2 & (1 < x \leq 2) \\ x & (2 < x) \end{cases}$$

のように，単調増加で連続になっている．$f(x)$ 自体も連続であるあるから，数学の定理 4.2 を下に凸な場合に言い換えた定理より，$f(x)$ は下に凸である．(ii) $f'(x)$ のグラフを書くなどして丁寧に計算すればよい．結果は

$$g(p) = \begin{cases} \dfrac{(p-1)^2}{2} - \dfrac{1}{2} & (1 < p < 2) \\ \dfrac{p^2}{2} - 2 & (2 \leq p) \end{cases}$$

(iii) $p \neq 2$ において $g(p)$ の微係数を計算すると，$g'(p) = \begin{cases} p - 1 & (p < 2) \\ p & (2 < p) \end{cases}$ なので，$p = 2$ では $g'(p-0) = 1 \neq g'(p+0) = 2$ となり，微分不可能．この点は，$f(x)$ が直線になっている $1 < x < 2$ に対応する．(iv) 上記の微係数は，単調増加で，$p = 2$ 以外の

点では連続になっている．$g(p)$ 自体も連続であるから，数学の定理 4.2 を下に凸な場合に言い換えた定理より，$g(p)$ は下に凸である．(v) 素直に計算すればよい．

問題 11.13 $\bar{f}(x) \equiv f(x+x_0)-f(x_0)$ については，定義域が $x>0$ で $\lim_{x\to+0}\bar{f}(x)=0$ なので成り立つ．これのルジャンドル変換を利用すれば，簡単に証明できる．

問題 11.14 $f(x)$ が下に凸であるから，$G(x) \equiv xp-f(x)$ は上に凸である．$G'(x\pm 0)=p-f'(x\pm 0)$ であるから，p.88 数学の定理 4.3 より，$p-f'(x+0)\le 0\le p-f'(x-0)$ を満たす x があれば，そこで $G(x)$ は最大になる．この不等式は $f'(x+0)\le p\le f'(x-0)$ と書き直せるが，p の変域は $f'(x\pm 0)$ の下限値と上限値の間であったから，これを満たす x は常に存在する．定義より，$G(x)$ にそのような x を代入したのが $g(p)$ であるが，それはまさに式 (11.48) に一致する．

問題 11.15 参考文献 [6] の式 (9.20) にも同様の証明がある．$\vec{y}\equiv(x_2,x_3,\cdots)$ と記し，x_1,p_1 は x,p と記すことにすると，式 (11.67) より $h(p,\vec{y})=\inf_x[f(x,\vec{y})-xp]$ である．$f(x,\vec{y})$ の凸性から，任意の λ $(0<\lambda<1)$ と（以下の式の引数がしかるべき定義域の中にあるような）任意の $\vec{a},\vec{b}$ について，

$$
\begin{aligned}
&h(p,\lambda\vec{a}+(1-\lambda)\vec{b})\\
&=\inf_x\left[f(x,\lambda\vec{a}+(1-\lambda)\vec{b})-xp\right]\\
&=\inf_{x_a,x_b}\left[f(\lambda x_a+(1-\lambda)x_b,\lambda\vec{a}+(1-\lambda)\vec{b})-(\lambda x_a+(1-\lambda)x_b)p\right]\\
&\le\inf_{x_a,x_b}\left[\lambda f(x_a,\vec{a})+(1-\lambda)f(x_b,\vec{b})-\lambda x_a p-(1-\lambda)x_b p\right]\\
&=\lambda\inf_{x_a}[f(x_a,\vec{a})-x_a p]+(1-\lambda)\inf_{x_b}\left[f(x_b,\vec{b})-x_b p\right]\\
&=\lambda h(p,\vec{a})+(1-\lambda)h(p,\vec{b}).
\end{aligned}
$$

問題 11.16 式 (11.32) のような計算が有効であるためには，$f(x_1,x_2,x_3,\cdots)$ にも $h(p_1,x_2,x_3,\cdots)$ にも何の特異性もあってはならない（したがって，たとえば，$(x_1,x_2,x_3,\cdots)$ と $(p_1,x_2,x_3,\cdots)$ とが一対一に対応しなければならない）．一方，式 (11.71) は，これらの条件が破れている場合でも成り立つ一般的な結果であるから，式 (11.32) のような計算からは導けない．

問題 11.17 以下の式の引数がしかるべき定義域の中にあるとすると，式 (11.67) の表現を用いて，

$$
\begin{aligned}
h_{12}(p_1,p_2,x_3,\ldots)&=\sup_{x_2}[h_1(p_1,x_2,x_3,\ldots)-x_2p_2]\\
&=\sup_{x_2}\left[\sup_{x_1}[f(x_1,x_2,x_3,\ldots)-x_1p_1]-x_2p_2\right]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= \sup_{x_2, x_1} \left[f(x_1, x_2, x_3, \ldots) - x_1 p_1 - x_2 p_2 \right] \\
&= \sup_{x_1} \left[\sup_{x_2} \left[f(x_1, x_2, x_3, \ldots) - x_2 p_2 \right] - x_1 p_1 \right] \\
&= \sup_{x_1} \left[h_2(x_1, p_2, x_3, \ldots) - x_1 p_1 \right] \\
&= h_{21}(p_1, p_2, x_3, \ldots).
\end{aligned}
$$

問題 12.5　$S = S(U, V)$ を逆に解こうとすると面倒だが，次のようにすれば簡単である．問題 5.1 (p.105)，問題 5.2 (p.112) の解を利用して $U(T,V) = \epsilon V/\gamma(e^{\epsilon/k_{\rm B}T} - 1)$, $S(T,V) = \dfrac{k_{\rm B}V}{\gamma}\left[\dfrac{\epsilon}{k_{\rm B}T(1-e^{-\epsilon/k_{\rm B}T})} - \ln(e^{\epsilon/k_{\rm B}T} - 1)\right]$ を得るので，これを $U - ST$ の U, S に代入すれば直ちに $F = [U - ST](T,V)$ が得られ，結果は，$F(T,V) = -\dfrac{\epsilon V}{\gamma} + \dfrac{k_{\rm B}TV}{\gamma}\ln(e^{\epsilon/k_{\rm B}T} - 1)$. これを V で微分して $P(T,V) = \dfrac{\epsilon}{\gamma} - \dfrac{k_{\rm B}T}{\gamma}\ln(e^{\epsilon/k_{\rm B}T} - 1)$.

問題 12.6　$U(S,V,N) = S^3/K^3VN$, $T = 3S^2/K^3VN$ などより，

$$
F(T,V,N) = -\frac{2}{3\sqrt{3}}\left(K^3T^3VN\right)^{1/2},\ S(T,V,N) = \left(\frac{K^3TVN}{3}\right)^{1/2},
$$

$$
P(T,V,N) = \frac{1}{3\sqrt{3}}\left(\frac{K^3T^3N}{V}\right)^{1/2},\ \mu(T,V,N) = -\frac{1}{3\sqrt{3}}\left(\frac{K^3T^3V}{N}\right)^{1/2}.
$$

問題 12.7　$G_0 \equiv F_0 + RN_0T_0$ とおくと，

$$
G(T,P,N) = \frac{NT}{N_0T_0}G_0 - RNT\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{c+1}\left(\frac{P_0}{P}\right)\right],
$$

$$
S(T,P,N) = RN\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{c+1}\left(\frac{P_0}{P}\right)\right] - \left[\frac{G_0}{N_0T_0} - (c+1)RT_0\right]N.
$$

問題 12.9　微分する変数と固定される変数を自然な変数とする熱力学関数の 2 階微分から導ける．つまり，それぞれ，$H(S,P,N), F(T,V,N), G(T,P,N)$ から導ける．

問題 13.1　$C_V = (16\sigma/c)T^3V$.

問題 13.2　問題 5.2 (p.112) の解を式 (13.5) に代入して，$C_V = \epsilon^2 V e^{\epsilon/k_{\rm B}T}/[\gamma k_{\rm B}T^2 (e^{\epsilon/k_{\rm B}T} - 1)^2]$.

問題 13.3　$d'Q = dU + PdV$ を dT で割り算して，P, N を一定に保ちつつ $dT \to 0$ の極限をとれば式 (13.18) を得る．

問題 13.5　$P^{(1)}(T, V^{(1)}) = P^{(2)}(T, V^{(2)}, N)$ より，

$$V^{(2)} = \frac{\gamma^2 K^3 T^3 N}{27[\epsilon - k_{\rm B}T\ln(e^{\epsilon/k_{\rm B}T} - 1)]^2}.$$

問題 13.12 V(後者)$/V$(前者) $= P$(前者)$/P$(後者) $= T/T_0$.

問題 13.14 式 (13.57) で $T_0 \to 0$ とすると，$S(T,\xi) = \displaystyle\int_0^T \frac{C_\xi(T,\xi)}{T} dT$. 任意の $T > 0$ について，左辺は正で有限だから右辺の積分は収束しないといけない．ゆえに式 (13.58) が従う．なお，ξ が示量変数のときは，5.6 節に与えたネルンスト-プランクの仮説から直接 $\displaystyle\lim_{T\to+0} S(T,\xi) = 0$ が言えるが，ξ が示強変数のときは次のように考えればよい：ξ を一定にして T を小さくしていく過程では，示量変数 $X_1, X_2, \cdots$ の値は変化していくだろう．しかし，$X_1, X_2, \cdots$ が有限にとどまってさえいれば，ネルンスト-プランクの仮説からやはり $S \to 0$ が言える．数学的には，ξ をまったく勝手に選んで勝手な値に固定すれば，$T \to +0$ で $X_1, X_2, \cdots$ が発散することもあるかもしれないが，それは温度を下げると同時に物質の量を増やしてゆくということだから，物理としては馬鹿げた実験になり，考えなくてよい．

問題 15.3 考えている変数の数は $(2 + r(c-1))$ 個．また，異なる相の間で μ_j $(j = 1, \cdots, c)$ は同じ値をもたねばならない．これは，各 j に対して $(r-1)$ 個の条件式を与えるから，全部で $c(r-1)$ 個の条件式がある．したがって，これらの条件式のなかに等価なものがない限り，$f' = 2 + r(c-1) - c(r-1) = c + 2 - r = f$.

問題 15.5 式 (15.25) に数値を入れると，$dP_*/dT_* \simeq 3.6 \times 10^3$ Pa/K となるから，$dT_* \simeq -0.1 \times 10^5$ Pa/$(3.6 \times 10^3$ Pa/K$) \simeq -3$ K. ゆえに，$T_* \simeq 97$℃ 程度と見積もれる．

問題 15.6 $S = S(\vec{X})$ のグラフが，2 点 $\vec{X}_a, \vec{X}_b$ を結ぶ直線の上で直線になっているとすると，任意の λ $(0 < \lambda < 1)$ について $S(\lambda\vec{X}_a + (1-\lambda)\vec{X}_b) = \lambda S(\vec{X}_a) + (1-\lambda)S(\vec{X}_b) = S(\lambda\vec{X}_a) + S((1-\lambda)\vec{X}_b)$ が成り立つ．これは，$\vec{X} = \lambda\vec{X}_a$ であるような系 A と，$\vec{X} = (1-\lambda)\vec{X}_b$ であるような系 B がそれぞれ平衡状態にあるとき，間に何の「壁」も設けずに両者を合併した系 A + B もまた平衡状態にあることを示している．もしも $\vec{x}_a \neq \vec{x}_b$ であれば，A と B は異なる平衡状態だから，A + B は不均一な平衡状態である（一方，$\vec{x}_a = \vec{x}_b$ であれば，均一な平衡状態にある A + B を分割したのが A,B かもしれない）．逆に，ある系が不均一な平衡状態にあれば，$\vec{x}_a \neq \vec{x}_b$ なる部分系 A と B に必ず分割することができ，上の S の関係式が成り立つ．以上のことを s のグラフに翻訳すればよい．

問題 15.8 三重点における相 α $(= g, l, s)$ のモル分率を $\nu_\alpha \equiv N_\alpha/N$，それぞれの相のエネルギー密度と体積密度を $u_\alpha \equiv U_\alpha/N_\alpha, v_\alpha \equiv V_\alpha/N_\alpha$ と記す．$u = \sum_\alpha \nu_\alpha u_\alpha, v = \sum_\alpha \nu_\alpha v_\alpha$ であるが，三重点では u_α, v_α は値が決まっているので，ν_α だけが変化しうる．そのため (u,v) は，$(u_g, v_g), (u_l, v_l), (u_s, v_s)$ を頂点とする三角形を被うことになる．

索　引

[さ行]

［た行］

[な行]

［や・ら行］

著者略歴
1956年　生まれる
1979年　東京大学理学部物理学科卒業
1984年　東京大学大学院理学系研究科物理学専攻修了
(理学博士)
キヤノン（株）中央研究所主任研究員，新技術事業団榊量子波プロジェクトグループリーダー，東京大学教養学部物理学教室助教授を経て，
現　在　東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻教授
東京大学大学院理学系研究科物理学専攻教授を兼担

主要著書
『量子論の基礎』(サイエンス社，2004)，『アインシュタインと21世紀の物理学』(日本物理学会編，日本評論社，2005)

応用物理学会賞受賞（1994年）

熱力学の基礎

2007年3月22日　初　版
2009年3月19日　第4刷

［検印廃止］

著　者　清水（しみず）　明（あきら）

発行所　財団法人　東京大学出版会

代表者　岡本和夫

113-8654 東京都文京区本郷 7-3-1 東大構内
電話 03-3811-8814　Fax 03-3812-6958
振替 00160-6-59964

印刷所　大日本法令印刷株式会社
製本所　誠製本株式会社

ISBN 978-4-13-062609-5　Printed in Japan